

# **Entwicklung von chromatographischen Methoden für die Analytik von Pfropfcopolymeren**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur

Erlangung des akademischen Grades eines  
Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte

## **Dissertation**

vorgelegt von  
Dipl.-Chem. Anja Siewing  
aus Osnabrück

Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. E. Gruber
Tag der Einreichung:	29. 08. 2002
Tag der mündlichen Prüfung:	28. 10. 2002

Darmstadt 2002

D 17

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun, meinem verehrten Lehrer, danke ich für das interessante Thema und die Anleitung zu dieser Arbeit.

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Pasch danke ich für die Betreuung und für viele wertvolle Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit, für anregende Diskussionen und für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

Herrn Dr. J. Schierholz danke ich für die Überlassung der EPDM-PMMA-Pfropfcopolymeren.

Weiterhin gilt mein Dank den Mitarbeitern des Deutschen Kunststoff-Instituts, die zur Durchführung dieser Arbeit in einem angenehmen Arbeitsklima beigetragen haben, insbesondere allen Mitarbeitern der Abteilung Polymeranalytik.

Diese Arbeit wurde im Deutschen Kunststoff-Institut unter Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun in der Zeit von November 1997 bis Juni 2001 durchgeführt.

## Verwendete Abkürzungen und Symbole

A	Absorption
B	Butadien
c	Konzentration
CCD	Verteilung der chemischen Zusammensetzung (Chemical Composition Distribution)
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
cHx	Cyclohexan
P	Polydispersität ( $P = M_w/M_n$ )
DBPO	Dibenzoylperoxid
ELSD	Verdampfungslichtstreuendetektor
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
EPDM-g-PMMA	Polymethylmethacrylat auf EPDM gepfropft
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot (-spektroskopie)
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
I	Lichtintensität
K <sub>d</sub>	Verteilungskoeffizient
K <sub>LAC</sub>	Verteilungskoeffizient der Adsorptionschromatographie
K <sub>SEC</sub>	Verteilungskoeffizient der Größenausschlußchromatographie
LAC	Adsorptionschromatographie
LC	Flüssigchromatographie
LC-CC	Flüssigchromatographie am kritischen Punkt der Adsorption
m	Masse
M	Molmasse
MH	Mark-Houwink-Parameter
MMA	Methylmethacrylat
MMD	Molmassenverteilung (Molar Mass Distribution)
M <sub>n</sub>	Zahlenmittlere Molmasse
M <sub>p</sub>	Molmasse im Peakmaximum
M <sub>w</sub>	Gewichtsmittlere Molmasse
n	Brechungsindex
NMR	Magnetische Kernresonanz (-spektroskopie)
N <sub>G</sub>	Pfropfastzahl

## Verwendete Abkürzungen und Symbole

---

$P_A$	Pfropfausbeute
$P_E$	Pfropferfolg
$P_G$	Pfropfgrad
$P_H$	Pfropfhöhe
PB-g-PMMA	Polymethylmethacrylat auf Polybutadien gepfropft
PB-g-PS	Polystyrol auf Polybutadien gepfropft
RI	Differentialrefraktometer
S	Styrol
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SEC	Größenausschlußchromatographie
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
V	Spannung [V]
$V_h$	hydrodynamisches Volumen
$V_0$	Zwischenkornvolumen
$V_P$	Porenvolumen
$V_R$	Retentionsvolumen
$\Delta G$	freie Gibbs-Energie-Änderung
$\Delta H$	Enthalpie-Änderung
$\Delta S$	Entropie-Änderung
$[\eta]$	Staudinger-Index
$\alpha$	Mark-Houwink-Exponent
$\chi$	Wechselwirkungsparameter
$\epsilon$	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
$\pi$	Umsatzparameter
2D-LC	Zweidimensionale Flüssigchromatographie

## **Inhaltsverzeichnis**

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	8
2.1	Molekulare Heterogenität von Polymeren	8
2.2	Grundlagen der Flüssigchromatographie	9
2.3	Zweidimensionale Flüssigchromatographie	19
2.4	Kopplung der Gradientenchromatographie mit der FTIR-Spektroskopie	21
3	Analytik von Pfropfcopolymeren	25
3.1	Synthese und Charakterisierung von EPDM-g-PMMA	26
3.1.1	Größenausschlußchromatographie	29
3.1.2	Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption	34
3.1.3	Kombination von Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption und Größenausschlußchromatographie	39
3.1.4	Gradientenchromatographie	43
3.1.5	2D-Flüssigchromatographie	50
3.1.6	IR-Spektroskopie zur Bestimmung der Umsatzparameter	53
3.1.7	Kopplung der Gradienten-HPLC mit der FTIR-Spektroskopie	59
3.2	Synthese und Charakterisierung von PB-g-PMMA	62
3.2.1	Größenausschlußchromatographie	63
3.2.2	Gradientenchromatographie	68
3.2.3	2D-Flüssigchromatographie	73
3.2.4	Kopplung der Gradienten-HPLC mit der FTIR-Spektroskopie	78
3.3	Synthese und Charakterisierung von PB-g-PS	84
3.3.1	Größenausschlußchromatographie	85
3.3.2	Gradientenchromatographie	87
3.3.3	2D-Flüssigchromatographie	91
3.3.4	Kopplung der Gradienten-HPLC mit der FTIR-Spektroskopie	95

4	Experimenteller Teil	102
4.1	Chemikalien und Monomere	102
4.2	Pfropfcopolymere	102
4.2.1	EPDM-g-PMMA	102
4.2.2	PB-g-PMMA	103
4.2.3	PB-g-PS	103
4.3	Chromatographische Trennungen	103
4.3.1	Größenausschlußchromatographie	103
4.3.2	Flüssigchromatographie der Pfropfcopolymeren	104
4.4	FTIR-Spektroskopie	107
4.5	$^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie	107
5	Zusammenfassung	108
6	Literatur	116

## 1 Einleitung

In den vergangenen dreißig Jahren ist die Kunststoffproduktion schnell gewachsen, da Kunststoffe neben den traditionellen Materialien wie Holz, Metall, Glas und Keramik inzwischen wichtige Werkstoffe darstellen [1]. Sie werden in zahlreichen Anwendungsbereichen wie in der Automobil- und Elektrotechnik, dem Bauwesen sowie in der Verpackungsindustrie, aber auch in der Medizin eingesetzt. Der ökonomische Erfolg der Kunststoffe basiert vor allem darauf, daß sie leichter, oft preiswerter und besser verarbeitbar als andere Materialien sind.

Die Neu- und Weiterentwicklung von modernen polymeren Werkstoffen, die für spezielle Anwendungen optimiert und maßgeschneidert werden müssen, erfordert eine zielgerichtete und exakte Synthese von Polymersystemen mit komplexer Struktur. Steigende Ansprüche an die mechanischen, thermischen oder elektrischen Eigenschaften von Kunststoffen machen die Verwendung von immer komplexeren Polymersystemen notwendig. In zunehmendem Maße gewinnt dabei die Modifizierung bekannter Polymerer wie Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polybutadien (PB) zu Materialien mit neuen Eigenschaften an Bedeutung. In Anbetracht der langen Entwicklungszeiten und möglicher Probleme bei der Markteinführung neuer Polymerer ist das Modifizieren von bekannten Produkten vor allem aus technologischen und ökonomischen Gründen aussichtsreich. Eine Modifizierung kann durch Mischen von verschiedenen Polymeren zu Polymerblends, durch Copolymerisation der Monomeren mit anderen Komponenten oder durch Einführen funktioneller Gruppen an den Enden der Polymerketten erfolgen.

Copolymere werden nach der Abfolge der verschiedenen Monomereinheiten in der Polymerkette eingeteilt. In einem linearen Copolymeren können die Monomereinheiten streng alternierend oder statistisch angeordnet vorliegen. Weiterhin können Polymere aus Blöcken einer bestimmten Anzahl gleicher Monomereinheiten zusammengesetzt sein, dann werden sie als Blockcopolymere bezeichnet. Einige Dreiblockcopolymere, z.B. aus Styrol und Butadien (SBS), sowie verschiedene Multiblockcopolymere werden als thermoplastische Elastomere eingesetzt. Ferner gibt es noch die Gruppe der Pfropfcopolymere, die sich von Blockcopolymeren durch ihre Struktur unterscheidet, da sie nicht linear, sondern verzweigt aufgebaut sind. Block- und Pfropfcopolymere vereinigen das Eigenschaftsprofil der betreffenden Homopolymeren. Die Kombination von Polymersegmenten mit verschiedenartigen Eigenschaften in einem Makromolekül bietet die Möglichkeit, die Einzeleigenschaften in komplexen Wechselwirkungs-

mechanismen zu nutzen. Durch entsprechenden Aufbau können daher Kunststoffe hergestellt werden, die unterschiedliche Anforderungen, z.B. Härte und Elastizität, miteinander kombinieren.

Pfropfcopolymere finden aufgrund ihrer charakteristischen chemischen Struktur interessante technische Anwendungen. Sie stellen fast immer "Zweiphasen-Polymere" dar, die sich aufgrund des Sequenz- und Blockaufbaus aus chemisch unterschiedlichen Polymeren z.B. als Polymer-Dispergatoren eignen. Wenn sie sich in der Phasengrenzfläche von mehrkomponentigen Polymermischungen befinden, sind sowohl die Rückgratpolymeren als auch die Pfropfäste für die Wechselwirkung mit jeweils einer der Blendkomponente zuständig. So wirken Pfropfcopolymere dispergierend auf heterogene Homopolymer-Mischungen und verringern die Teilchengröße in solchen Blends. Als Verträglichkeitsvermittler besitzen sie daher eine zunehmende wirtschaftliche Bedeutung.

Ein weiterer Einsatzbereich von Pfropfcopolymeren in der Kunststofftechnik ist die Anwendung als Schlagzähmodifikatoren für Thermoplaste auf Polybutadienbasis, z.B. ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder schlagzähes Polystyrol (HIPS). In einem schlagzäh-modifizierten System wie dem HIPS ist das Elastomere PB in der Matrix des Thermoplasten PS dispergiert; der Anteil des PS, der auf das PB gepfropft ist, sorgt für eine Stabilisierung des Elastomeren in der Polystyrolmatrix.

Pfropfcopolymere setzen sich aus einer Hauptkette, die meist aus einem Homopolymeren oder einem statistisch aufgebauten Copolymeren besteht, und aus Seitenzweigen zusammen. Die Seitenzweige werden aus einem oder auch aus mehreren anderen Monomeren gebildet, die auf der Hauptkette aufgepfropft sind.

Die radikalische Polymerisation ist die einfachste und am häufigsten angewendete Methode zur Synthese von Pfropfcopolymeren. Zur Herstellung von Pfropfcopolymeren werden zwei Reaktionsmechanismen unterschieden. Abb.1.1 zeigt diese beiden Mechanismen. Bei der Pfropfung nach dem *grafting-from* Mechanismus (Abb. 1.1(I)) wird zunächst das Rückgratpolymere PX durch Initiatoren aktiviert. Die Initiierung der Reaktion erfolgt meist mit Peroxiden, da diese wegen der daraus gebildeten aggressiven Oxyradikale besser für Pfropfungen geeignet sind als Azoinitiatoren. Durch Abstrahieren eines Wasserstoffatoms von der Rückgratkette wird ein Makroradikal gebildet, das dann die Polymerisation des Monomeren y startet. Zur Synthese werden Rückgratpolymere verwendet, die chemisch reaktive Gruppen entlang der Hauptkette enthalten, welche einem radikalischen Angriff zugänglich sind.



Beim *grafting-onto* Mechanismus (Abb.1.1 (II)) wird das Rückgratpolymere PX durch eine vorliegende aktivierte Pfropfkette PY angegriffen, wodurch das Pfropfcopolymer gebildet wird. Die Polymerketten müssen in diesem Fall entsprechend funktionalisiert sein, damit die Ketten kombinieren können.

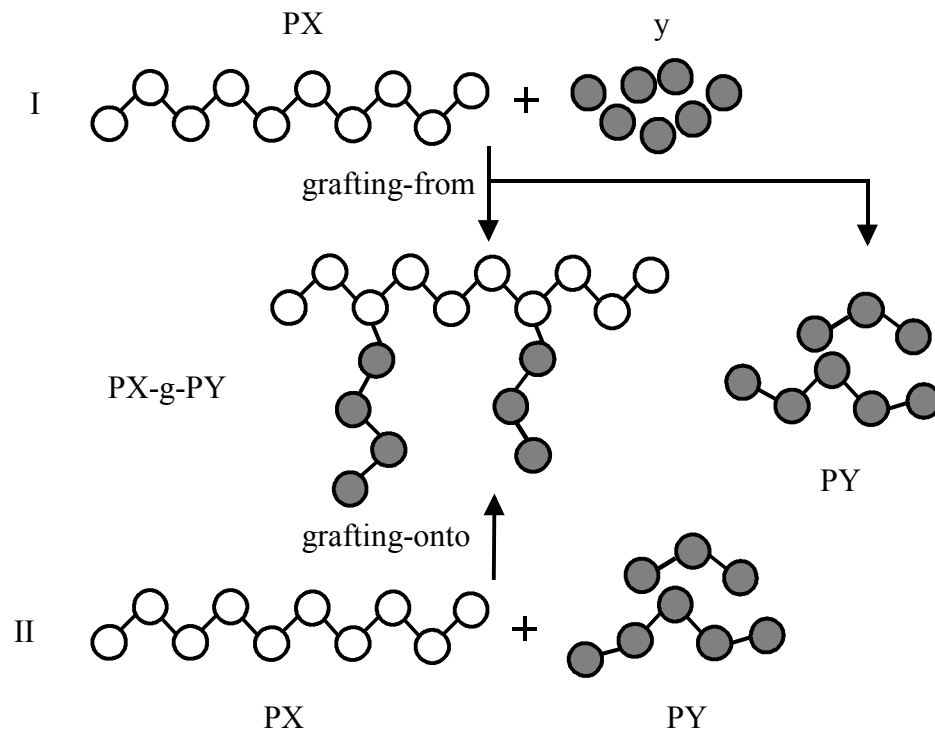


Abb. 1.1. Synthese von Pfropfcopolymeren durch radikalisch initiierte Pfropfreaktion nach dem (I) grafting-from und dem (II) grafting-onto Mechanismus.

In der vorliegenden Arbeit werden die zu charakterisierenden Pfropfcopolymeren nach dem *grafting-from* (Abb.1.1 (I)) Mechanismus hergestellt. Als Rückgratpolymere werden Polybutadien und ein Ethylen-Propylen-5-Ethyliden-2-norbornen (EPDM)-Terpolymere als weiche und kautschukelastische Komponenten ausgewählt. Zur Pfropfung werden zum einen MMA als Monomeres und zum anderen Styrol eingesetzt, deren Homopolymere harte und spröde Thermoplaste bilden. Ein Nachteil dieses Reaktionsmechanismus ist, daß die Pfropfreaktionen nicht vollständig erfolgen. Neben dem erwünschten Pfropfcopolymeren PB-g-PY kommt es zur Bildung des Homopolymers PY im Reaktionsgemisch (Abb. 1.2). Das Pfropfrohpprodukt besteht damit aus mehreren Komponenten: dem gepfropften Rückgratpolymeren PB-g-PY, dem nicht gepfropften Rückgratpolymeren PB und dem nicht gepfropften Homopolymeren PY. Das Produkt ist also ein Blend und daher in der Regel mehrphasig.

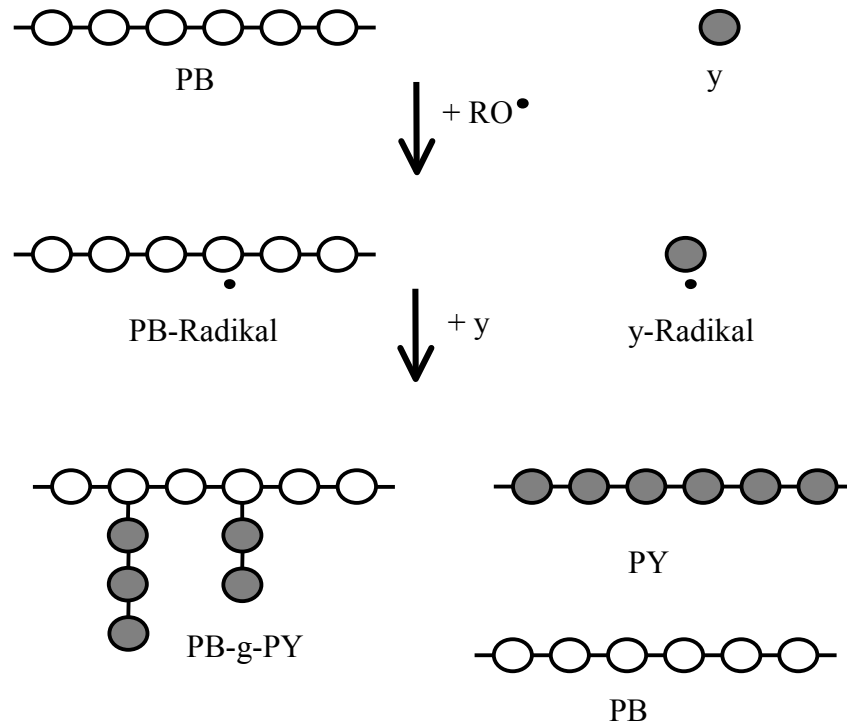


Abb. 1.2. Radikalische Pfropfreaktion von PB mit einem Monomeren nach dem *grafting-from* Mechanismus.

Die Transmissionselektronenmikroskopie (Abb. 1.3) zeigt ein Pfropfcopolymeres aus PB, PB-g-PMMA und PMMA, das eine lamellare Mikrophasenstruktur bildet.

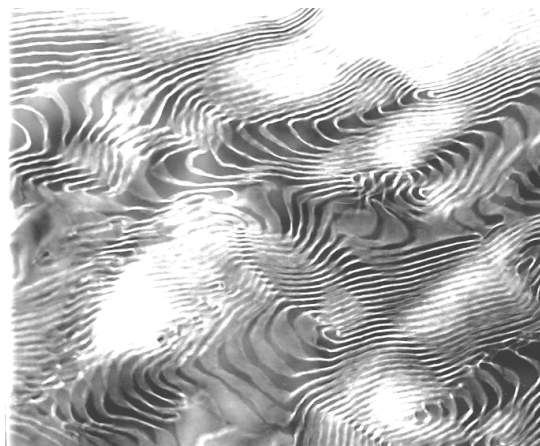


Abb. 1.3. Lamellare Mikrophasenstruktur eines PB-g-PMMA-Pfropfcopolymeren (PB schwarz, PMMA weiß).

Das PMMA besteht aus den Pfropfketten sowie aus dem Homopolymeren. Der Anteil des PB setzt sich aus dem nicht gepfropften und dem gepfropften PB zusammen. Das Pfropfcopolymere PB-g-PMMA entmischt sich intramolekular in eine PB-Mikrophase (gPB) sowie in eine PMMA-Mikrophase (gPMMA) und lagert sich selektiv in die Phasengrenzfläche zwischen PB- und PMMA-Homopolymeren ein. Abb. 1.4 zeigt schematisch den "Phasenvermittler-Effekt" am Beispiel des Pfropfrohpduktes aus PB-Homopolymeren (hPB), Copolymeren PB-g-PMMA und PMMA-Homopolymeren (hPMMA).

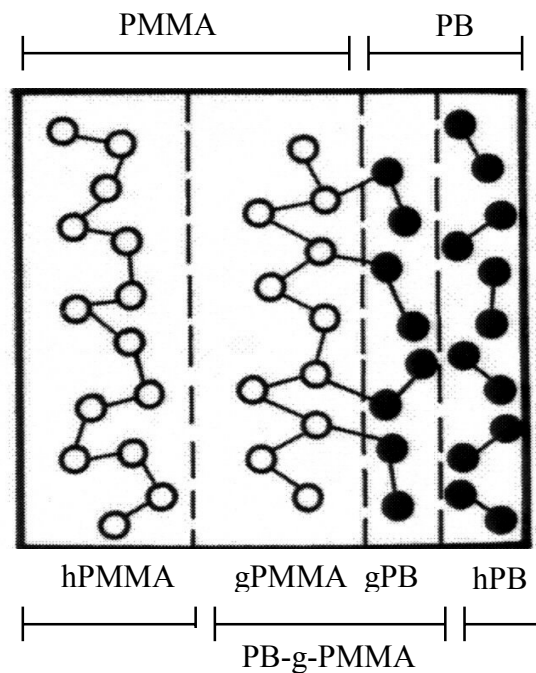


Abb. 1.4 Schema des Phasenvermittler-Effekts des Pfropfcopolymeren PB-g-PMMA in der Polymermischung.

Das Bestimmen der gesamten Masse an PMMA-Homopolymeren und der PMMA-Pfropfäste sowie der gesamten Masse des gepfropften PB und des nicht gepfropften PB in der Polymermischung erfolgt mit Hilfe der Gravimetrie.

Zur quantitativen Analyse der komplexen Produkte von Pfropfreaktionen muß in der Regel nach der Molmasse und der chemischen Zusammensetzung getrennt werden. Die präparative Trennung von Pfropfrohpdukten in einzelne Fraktionen nach ihren Molmassen und/oder ihrer chemischen Zusammensetzung erfolgt in der Regel durch Löse- und Fällfraktionierung [2]. Die anschließende Ermittlung der Molmasse sowie der

chemischen Zusammensetzung ist aufwendig und führt oft nicht zum gewünschten Ergebnis [3].

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung der Produkte von Pfropfreaktionen ist die Kombination von flüssigchromatographischen Methoden mit mehrfacher Detektion oder mit spektroskopischen Verfahren, die umfangreiche Aussagen zur chemischen Heterogenität liefern können. Die herkömmlichen spektroskopischen Methoden wie die Infrarot(IR)- und magnetische Kernresonanz(NMR)-Spektroskopie sowie die Elementaranalyse geben Informationen zur chemischen Zusammensetzung und zum Vorliegen von funktionellen Gruppen. Die Bestimmung der Molmasse erfolgt mittels der Viskosimetrie und der Osmometrie sowie mit Hilfe chromatographischer Methoden wie der Größenausschlußchromatographie (size exclusion chromatography (SEC)) oder der Wechselwirkungschromatographie.

Zur umfassenden Charakterisierung von komplexen Pfropfcopolymeren sind neben der SEC neuere Trennmethoden der Wechselwirkungschromatographie, wie z.B. die Gradientenchromatographie und die Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption, erforderlich. Der Vorteil der Gradientenchromatographie gegenüber der SEC besteht darin, daß die Trennung nicht nach der Molekülgröße sondern nach der chemischen Zusammensetzung erfolgt. Bei der Flüssigchromatographie am kritischen Punkt der Adsorption erfolgt die Trennung nicht nach der Kettenlänge sondern nach chemischen Inhomogenitäten in der Kette wie funktionellen Gruppen, Verzweigungen oder Blockstrukturen.

Eine besonders leistungsfähige Trennmethode ist die zweidimensionale Chromatographie, die eine Kombination von chromatographischen Methoden mit verschiedenen Trennmechanismen darstellt. Sie bietet die Möglichkeit, Copolymere in der ersten Dimension nach dem hydrodynamischen Volumen zu trennen und anschließend direkt mittels Adsorptionschromatographie auf ihre chemische Zusammensetzung zu untersuchen [4]. Die umgekehrte Verfahrensweise führt zur Auftrennung nach der chemischen Zusammensetzung in der ersten Dimension und der Molmassenbestimmung der chemisch einheitlichen Fraktionen in der zweiten Dimension.

Die erste on-line-Kopplung von zwei unterschiedlichen chromatographischen Trennmethoden wurde von Kilz [5] für die Kombination der Gradientenchromatographie mit der SEC zur Untersuchung von Sternblockcopolymeren beschrieben. Die Möglichkeit der Kombination der Flüssigchromatographie am kritischen Punkt der Adsorption in der ersten Dimension mit der Größenausschlußchromatographie zur

Untersuchung von Pfpfocopolymeren zeigten Adrian et al. [6]. In der Literatur finden sich jedoch bisher keine Publikationen, die in der ersten Dimension einer 2D-Chromatographie die Gradientenchromatographie zur Trennung von Pfpfrohprodukten verwenden. Das könnte in der arbeitsaufwendigen Entwicklung entsprechend leistungsfähiger Trennmethoden für komplexe Polymere begründet sein.

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Möglichkeiten und die Grenzen der quantitativen Analyse von Pfpfrohprodukten mit chromatographischen Methoden untersucht. Das Ziel der Arbeit ist die Synthese von geeigneten Pfpfocopolymeren und die Erarbeitung von leistungsfähigen, innovativen chromatographischen Methoden, die es erlauben, die unterschiedlichen Strukturparameter in diesen Pfpfocopolymeren getrennt voneinander zu bestimmen. Mit Hilfe von verschiedenen chromatographischen Methoden, wie der Adsorptionschromatographie oder der Chromatographie am kritischen Punkt, soll die Auftrennung der Produkte der Pfpfreaktionen in das Pfpfprodukt, in das nicht gepfpfte Rückgratpolymere und in das Homopolymere erfolgen. Die einzelnen Bestandteile können dann bezüglich ihrer Molmassenverteilung und ihrer chemischen Zusammensetzung charakterisiert werden. Die chromatographischen Methoden werden dazu mit verschiedenen Detektoren gekoppelt, die selektive Informationen zu den verschiedenen Strukturparametern liefern können. Durch Kombination eines Differentialrefraktometers (RI) und eines UV-Detektors werden Informationen zur chemischen Zusammensetzung erhalten. Die Nutzung eines molmassenspezifischen Detektors ermöglicht es, die Molmassenverteilungen der Komponenten im Reaktionsprodukt zu bestimmen. Hier bietet sich der kombinierte Differentialrefraktometer/ Viskositäts-Detektor an, der über die universelle Kalibrierung auch die Charakterisierung von analytisch schwierig erfaßbaren Copolymeren unterschiedlicher Struktur ermöglicht.

Als Ergebnis der komplexen Analysen können quantitative Aussagen zur Pfpf- ausbeute  $P_A$ , zum Pfpfgrad  $P_G$ , zur Pfpfhöhe  $P_H$  und zum Pfpferfolg  $P_E$  abgeleitet werden [7]. Diese Angaben sind wichtig für die Ermittlung der Pfpfstruktur sowie der Pfpfkinetik und für die Bewertung der anwendungstechnischen Eigenschaften von technisch hergestellten Pfpfocopolymeren.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Molekulare Heterogenität von Polymeren

Synthetische Polymere besitzen meist eine sehr komplexe Struktur, die von der chemischen Zusammensetzung (chemical composition distribution (CCD)) und der Molmassenverteilung (molar mass distribution (MMD)) bestimmt wird [8,9].

Homopolymere sind Polymere, die aus nur einer Monomerart aufgebaut sind und eine uneinheitliche Verteilung in den Molmassen der Makromoleküle zeigen. Bei Copolymeren wie Blockcopolymeren, Pfropfcopolymeren oder statistischen Copolymeren, die aus zwei oder mehreren verschiedenen Monomeren synthetisiert werden, liegt zusätzlich eine chemische Heterogenität vor. Durch den Einbau von verschiedenen Monomeren in unterschiedlicher Sequenzabfolge in die Polymerketten wird eine Verteilung der chemischen Zusammensetzung erhalten. Bei der Synthese können verschiedene funktionelle Endgruppen entstehen, wodurch sich eine Verteilung der Funktionalitäten ergibt. Darüber hinaus können Polymere eine unterschiedliche molekulare Architektur aufweisen, d.h., sie können z.B. linear, verzweigt oder sternförmig vorliegen (Abb. 2.1).

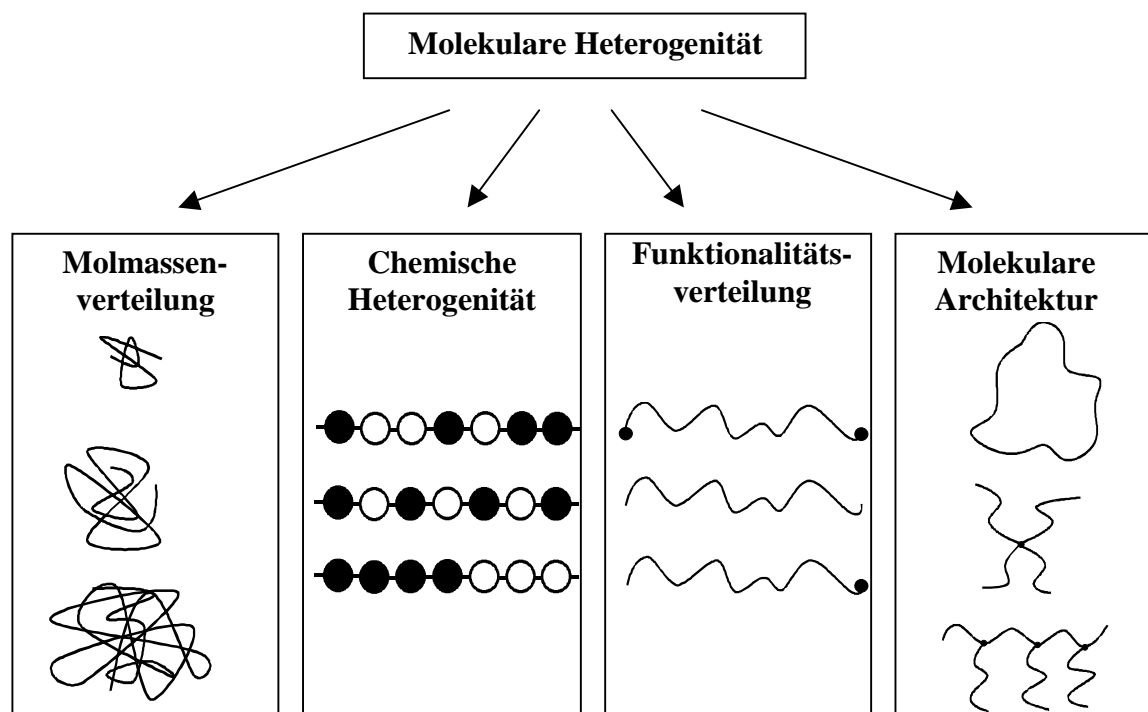


Abb. 2.1. Schematische Darstellung der molekularen Heterogenität von Polymeren.

Die Vielfalt der Struktur von Polymeren bezüglich Molmasse, chemischer Zusammensetzung, Funktionalität und molekularer Architektur läßt sich unter dem Begriff der molekularen Heterogenität zusammenfassen.

## 2.2 Grundlagen der Flüssigchromatographie

In der Polymeranalytik dienen chromatographische Verfahren zum Bestimmen der Molmasse und der chemischen Heterogenität. Der chromatographische Trennprozeß beruht auf der selektiven Verteilung einer Substanz zwischen der mobilen und der stationären Phase eines gegebenen chromatographischen Systems.

### *Größenausschlußchromatographie*

Das Verhältnis der Konzentrationen einer gelösten Probe in der stationären und in der mobilen Phase einer chromatographischen Säule wird durch den Verteilungskoeffizienten  $K_d$  beschrieben. Der Anteil an gelösten Makromolekülen im Porenvolumen  $V_P$  ist von der Zugänglichkeit der Poren des porösen Adsorbens abhängig. Das sich daraus ergebende Retentionsvolumen  $V_R$  folgt aus Gl. 2.1.

$$V_R = V_0 + K_d V_P \quad \text{Gl. 2.1}$$

$V_0$  ist hierbei das Zwischenkornvolumen der Säule. Der Verteilungskoeffizient  $K_d$  beschreibt die Änderung der freien Gibbs-Energie  $\Delta G$  beim Übergang der gelösten Makromoleküle von der mobilen in die stationäre Phase. Diese Veränderung kann sowohl auf der Änderung der Entropie  $\Delta S$  als auch auf der Änderung der Enthalpie  $\Delta H$  beruhen (Gl. 2.2 und 2.3).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_d \quad \text{Gl. 2.2}$$

$$K_d = \exp (\Delta S/R - \Delta H/RT) \quad \text{Gl. 2.3}$$

Eine Entropieänderung tritt auf, wenn ein Makromolekül in eine Pore bestimmter Größe eindringt und dabei eine Konformationsänderung erfährt. Der dabei auftretende Entropieverlust wird durch die Molekülgröße sowie durch die Porengröße der stationären Phase bestimmt. Enthalpieänderungen werden bei adsorptiven Wechselwirkungen der gelösten Probe mit der äußeren Oberfläche und der Porenwand der stationären Phase

beobachtet. Sie werden im wesentlichen durch Coulomb-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Kräfte verursacht.

Abhängig von den chromatographischen Bedingungen, die durch die Verwendung verschiedener stationärer und mobiler Phasen variiert werden können, lassen sich unterschiedliche Trennmechanismen in der Flüssigchromatographie (LC) von Polymeren definieren. Der chromatographische Trennprozeß kann durch die thermodynamische Betrachtung in Gl. 2.3 beschrieben werden. Die ideale Größenausschlußchromatographie [10-13] ist ein rein entropischer Prozeß. Es treten keine enthalpischen Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Polymermolekül und der stationären Phase auf, d.h.  $\Delta H$  ist Null. Die Trennung erfolgt nur durch Konformationsänderungen der Makromoleküle (Gl. 2.4) mit  $K_{SEC}$  als Verteilungskoeffizienten im idealen SEC-Modus.

$$K_{SEC} = \exp (\Delta S/R) \quad \text{Gl. 2.4}$$

$K_{SEC}$  nimmt bei einem Entropieverlust ( $\Delta S < 0$ ) Werte zwischen Null und Eins an. Sind die Poren der stationären Phase so groß, daß alle Moleküle ohne Konformationsänderungen eindringen können, dann gilt  $K_{SEC} = 1$  (totale Permeation,  $\Delta S = 0$ ). Im Fall  $K_{SEC} = 0$  sind die gelösten Polymermoleküle zu groß, um überhaupt in die Poren einzudringen (Ausschlußgrenze). Für das Retentionsvolumen gilt Gl. 2.5.

$$V_R = V_0 + K_{SEC} V_P \quad \text{Gl. 2.5}$$

Treten zusätzlich zu den entropischen Effekten noch polare Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen und der Oberfläche der stationären Phase auf, so ist auch der enthalpische Term  $\Delta H$  zu berücksichtigen. Das Retentionsvolumen  $V_R$  wird zusätzlich durch den Verteilungskoeffizienten der enthalpischen Wechselwirkungen in der Pore  $K_{EL}$  und an der äußeren Oberfläche der stationären Phase  $K_{LAC}$  beschrieben (Gl. 2.6).

$$V_R = V_0 + (K_{SEC} K_{EL}) V_P + K_{LAC} V_{STAT} \quad \text{Gl. 2.6}$$

$V_{STAT}$  ist das für die Trennung wirksame Volumen der stationären Phase. Die Trennung in der SEC erfolgt nach der Knäuelgröße der Moleküle in der Lösung, d.h. nach dem hydrodynamischen Volumen  $V_h$  der Moleküle. Der Trennbereich der SEC wird durch



das den Molekülen zugängliche Porenvolumen der stationären Phase in der Säule bestimmt und liegt zwischen der Ausschlußgrenze und der totalen Permeation. Bei der realen SEC überwiegen die entropischen Wechselwirkungen, d.h.  $T\Delta S > \Delta H$ . Um adsorptive Wechselwirkungen der Moleküle mit der stationären Phase weitgehend zu unterdrücken, wird als Eluent ein thermodynamisch gutes Lösemittel gewählt. Als poröses Material kann z.B. mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol verwendet werden. Zur Bestimmung der Molmassenverteilung muß ein Zusammenhang zwischen dem Retentionsvolumen und der Molmasse hergestellt werden. Da die SEC eine Relativmethode zur Molmassenbestimmung ist, wird zur quantitativen Ermittlung der Molmassenverteilung eine Kalibrierung benötigt. Dafür werden heute für viele Polymere kommerziell erhältliche Standards mit bekannten, engverteilten Molmassen verwendet. Werden nun unterschiedliche Molmassen  $M$  eines Kalibrierstandards logarithmisch gegen die Elutionsvolumina  $V_R$  aufgetragen, so wird eine Kalibrierkurve erhalten, die aber nur für das verwendete Polymere gültig ist, da verschiedene Polymere bei gleicher Molmasse unterschiedliche hydrodynamische Volumina besitzen.

Für komplexe Polymere wie Polymerblends, statistische Copolymere, Block- und Pfropfcopolymere ist jedoch keine substanzspezifische Kalibrierung möglich, da keine entsprechenden SEC-Standards verfügbar sind. Deshalb werden meist Polymethylmethacrylat- oder Polystyrol-Kalibrierkurven verwendet, unabhängig von der chemischen Struktur der zu untersuchenden Proben. Die mit diesen Kalibrierkurven erhaltenen Informationen über den Bereich der Molmassen können nur eine Annäherung darstellen, da sich Copolymere aufgrund ihres hydrodynamischen Volumens anders verhalten als engverteilte homopolymere Standards. Das wird beim Vergleich von Kalibrierkurven von chemisch verschiedenen Polymeren sichtbar, die sich zum Teil deutlich unterscheiden. Bei komplexen Polymeren wie verzweigten oder statistischen Copolymeren wird der Zusammenhang zwischen Retentionsvolumen und Molmasse von der molekularen Heterogenität der Polymeren überlagert. Daher besitzen hier Moleküle mit identischen Retentionsvolumina nicht unbedingt die gleiche Molmasse.

In einer Mischung aus zwei Homopolymeren wird in der Größenausschlußchromatographie für verschiedene Molmassen das gleiche Retentionsvolumen erhalten, wenn sie das gleiche hydrodynamische Volumen besitzen. Bei linear alternierenden Copolymeren sollte das Retentionsvolumen zwischen den Kurven der Homopolymeren mit gleicher Molmasse liegen. Ist die Zusammensetzung des Copolymeren an jedem

Punkt bekannt, kann aus den Homopolymerkurven eine Kalibrierung interpoliert werden. Die Analyse von statistischen Copolymeren oder Block- und Pfropfcopolymeren ist dagegen wesentlich schwieriger, da hier kein eindeutiger Zusammenhang zwischen hydrodynamischem Volumen und der Molmasse gegeben ist.

Bei stark verzweigten Polymeren ist zu beobachten, daß diese nach dem gleichen Retentionsvolumen eluiert werden wie lineare Polymere mit niedrigerer Molmasse, wenn sie das gleiche hydrodynamische Volumen besitzen. Lineare Moleküle nehmen einen größeren Raum ein als verzweigte Moleküle gleicher Molmasse. Dementsprechend zeigen Polymere mit gleichen Molmassen, aber unterschiedlichen Molekülkonformationen verschiedene Retentionsvolumina.

Haben die Moleküle eine stabförmige Gestalt, so werden sie früher eluiert als flexible Polymerknäuel mit gleicher Molmasse, weil sie ein größeres Volumen ausschließen. Kugelförmige Moleküle hingegen zeigen eine kompaktere Gestalt und werden später eluiert. Eine Möglichkeit, die MMD von heterogenen Polymeren zu bestimmen, bietet die Kombination der SEC mit molmassensensitiven Detektoren. Hierzu zählen der Lichtstreuendetektor und der Viskositätsdetektor.

Benoit et al. postulierten 1966 eine Methode zur universellen Kalibrierung, die es erlaubt, Kalibrierkurven für verschiedene Polymerarten ineinander umzurechnen [14]. Dabei wird das Produkt aus Staudinger-Index ( $[\eta]$ ) und Molmasse, das proportional dem hydrodynamischen Volumen  $V_h$  ist, gegen das Retentionsvolumen für chemisch verschiedene Polymere in einer gemeinsamen Kalibrierkurve aufgetragen. Hieraus folgt für zwei Substanzen, die beim gleichen Elutionsvolumen eluiert werden (Gl. 2.7 - 2.9):

$$V_h \cong [\eta] M \quad \text{Gl. 2.7}$$

$$V_{h1} = V_{h2} \quad \text{Gl. 2.8}$$

$$[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2 \quad \text{Gl. 2.9}$$

Die Molmasse eines unbekannten Polymeren kann mit Hilfe dieser universellen Kalibrierung bestimmt werden. Der Staudinger-Index ist mit der Molmasse über die Mark-Houwink-Gleichung verbunden.  $K$  und  $\alpha$  werden als Mark-Houwink-Parameter bezeichnet [15-18] (Gl. 2.10). Zum Berechnen der Molmasse können diese Parameter für viele unterschiedliche Systeme aus Tabellen in der Literatur entnommen werden.

$$[\eta] = K M^\alpha \quad \text{Gl. 2.10}$$

Die Kopplung der SEC mit molmassensensitiven Detektoren wie dem Lichtstreuendetektor und dem Viskositätsdetektor ermöglicht das Bestimmen von absoluten Molmassen. Die Gültigkeit der universellen Kalibrierung wurde für viele Systeme bestätigt, so z.B. für statistische Copolymere und Blockcopolymere aus Polystyrol und Methylmethacrylat [19], für Styrol-Acrylnitril-Copolymere verschiedener Zusammensetzung [20] oder für sternförmig verzweigte Poly- $\alpha$ -methylstyrole [21]. Diese Ergebnisse sind jedoch kritisch zu betrachten. Zum Erstellen einer Kalibrierung ist die Kenntnis der Molmassen der Polymeren bei den entsprechenden Elutionsvolumina notwendig. Die zur Kalibrierung verwendeten Molmassen werden meist mit Hilfe der Lichtstreuung bestimmt, wobei die Intensität der Streustrahlung beim Durchstrahlen einer Polymerlösung unter bestimmten Winkeln detektiert wird. Diese Intensität ist der mittleren Molmasse  $M$  proportional, aber auch eine Funktion des Brechungsindexinkrements  $dn/dc$  (Brechungsindex ( $n$ )) der Polymeren im verwendeten Lösemittel. Das Brechungsindexinkrement von Pfropfcopolymeren ist jedoch von der chemischen Zusammensetzung abhängig. Die Änderung von  $dn/dc$  ist daher bei einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung mit der Molmasse nicht mehr eindeutig definiert, so daß für Pfropfcopolymere nur Näherungswerte bestimmt werden können. Die Meßgenauigkeit der Lichtstreuung zum Bestimmen der Molmassen hängt entscheidend vom Brechungsindexinkrement der Polymeren im Lösemittel ab. Folglich führen inkorrekte Werte für  $dn/dc$  zu fehlerhaften Molmassen. Diese Tatsache muß beim Auftragen des Produktes ( $[\eta]M$ ) gegen das Elutionsvolumen berücksichtigt werden. Die Annäherung an wahre Molmassenwerte mit der universellen Kalibrierung ist um so besser, je genauer die hierzu verwendeten Molmassen bestimmt werden können.

Der zum Auftragen des Produktes ( $[\eta]M$ ) benötigte Staudinger-Index kann entweder berechnet oder direkt gemessen werden. Für lineare Copolymere mit bekannter chemischer Zusammensetzung ist eine universelle Kalibrierung anwendbar, wenn die Mark-Houwink-Parameter bekannt sind, so daß aus der Molmasse der Staudinger-Index berechnet werden kann (Gl. 2.10). Sind die Parameter nicht bekannt, so ist durch eine on-line-Kombination der SEC mit einem Differentialrefraktometer/Viskositäts-Dual-detektor eine universelle Kalibrierung möglich. Der Viskositätsdetektor erlaubt es, die spezifische Viskosität in jedem Abschnitt der eluierenden Probe zu messen.

Unter Verwendung eines Konzentrationsdetektors läßt sich damit der Staudinger-Index ( $[\eta]$ ) der Probe bestimmen. Da das Produkt ( $[\eta]M$ ) eine Funktion des Elutionsvolumens

ist, lässt sich aus einer universellen Kalibrierkurve mittels des gemessenen Staudinger-Index die Molmasse des eluierenden Polymers bestimmen.

Für verzweigte Copolymere mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen und Molmassen ist die Anwendung der universellen Kalibrierung ungeeignet. Zum einen ist die exakte Bestimmung der Molmassen von Pfropfcopolymeren mit der Lichtstreuung nicht möglich und zum anderen variiert der Staudinger-Index als Funktion der Molmasse je nach Polymerart und chemischer Zusammensetzung. Aus diesem Grund lassen sich keine Mark-Houwink-Parameter für verzweigte Copolymere bestimmen.

### *Adsorptionschromatographie*

Zur weiteren Charakterisierung von Copolymeren bezüglich der chemischen Zusammensetzung bieten sich Methoden der Wechselwirkungschromatographie wie die Adsorptionschromatographie und die Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption an.

Bei der Adsorptionschromatographie (liquid adsorption chromatography (LAC)) erfolgt die Trennung anhand der enthalpischen Wechselwirkungen der gelösten Moleküle mit der Oberfläche der stationären Phase [22-25]. Auch in der Adsorptionschromatographie wird nach idealer und realer LAC unterschieden. Die ideale LAC berücksichtigt keine Konformationsänderungen beim Eindringen des Polymermoleküls in die Pore. Hier wird die Retentionszeit ausschließlich von den adsorptiven Wechselwirkungen zwischen den Lösemittelmolekülen und der stationären Phase bestimmt; es gilt dann  $\Delta S = 0$ . Der Verteilungskoeffizient der idealen LAC wird beschrieben durch Gl. 2.11. Für  $K_{LAC}$  werden Werte größer Eins erhalten.

$$K_{LAC} = \exp(-\Delta H/RT) \quad \text{Gl. 2.11}$$

Für das Retentionsvolumen können in Abhängigkeit von der Porengröße der stationären Phase zwei Fälle unterschieden werden. Im ersten Fall besitzt die stationäre Phase keine bzw. für Makromoleküle nicht zugängliche Poren. Für die adsorptiven Wechselwirkungen steht nur die äußere Oberfläche zur Verfügung ( $K_{SEC} = 0$ ) (Gl. 2.12). Im zweiten Fall, bei der totalen Permeation ( $K_{SEC} = 1$ ), tritt keine Konformationsänderung beim Eindringen in die Poren auf (Gl. 2.13).

$$V_R = V_0 + K_{LAC} V_{STAT} \quad \text{Gl. 2.12}$$

$$V_R = V_0 + K_{LAC} (V_P + V_{STAT}) \quad \text{Gl. 2.13}$$

Bei der realen LAC müssen zusätzlich die entropischen Effekte berücksichtigt werden. Dieses ist der für die untersuchten Pfropfcopolymeren wichtige Modus. Durch die unterschiedliche Porengrößenverteilung kann nur ein Teil der gelösten Polymeren ohne Konformationsänderungen in die Poren eindringen. Der Verteilungskoeffizient  $K_{LAC}$  wird von den Änderungen  $\Delta H$  und  $\Delta S$  bestimmt. Das Retentionsvolumen ist eine Funktion aus enthalpischen Wechselwirkungen an der Oberfläche und an der Porenwand der stationären Phase sowie den entropischen Effekten, die von den Porendimensionen bestimmt werden (Gl. 2.6). Für den Fall der realen LAC gilt  $\Delta H > T\Delta S$ , d.h., die enthalpischen Wechselwirkungen haben einen größeren Einfluß auf die chromatographische Trennung als die entropischen.

In der LAC werden Moleküle mit steigender Molmasse eluiert, da mit wachsender Molmasse die Anzahl der Monomereinheiten im Molekül, die mit der stationären Phase wechselwirken können, zunimmt. Je größer die enthalpischen Wechselwirkungen sind, desto länger wird das Polymere auf der stationären Phase festgehalten. Die SEC und die LAC sind gemischte Trennmodi, da je nach der Art der Wechselwirkung entweder die entropischen oder die enthalpischen Effekte überwiegen.

#### *Flüssigchromatographie am kritischen Punkt der Adsorption*

Im Übergangsbereich vom Größenausschlußmodus in den Adsorptionsmodus gibt es einen engen Bereich, in dem sich die Beiträge der entropischen und enthalpischen Wechselwirkungen kompensieren. Dieser Bereich wird als kritischer Punkt der Adsorption (LC-CC) bezeichnet.

Am kritischen Punkt der Adsorption ist die freie Gibbs-Energie  $\Delta G = 0$ , da gilt  $\Delta H = T\Delta S$ . Für den Verteilungskoeffizienten  $K_d$  wird ein Wert von Eins erhalten (Gl. 2.14).

$$K_d = \exp(\Delta S/R - \Delta H/RT) = 1 \quad \text{Gl. 2.14}$$

Damit werden am kritischen Punkt der Adsorption chemisch gleiche Polymerketten unabhängig von ihrer Länge zur selben Zeit eluiert. Die einzelnen Monomereinheiten tragen nicht mehr zur Retention bei.

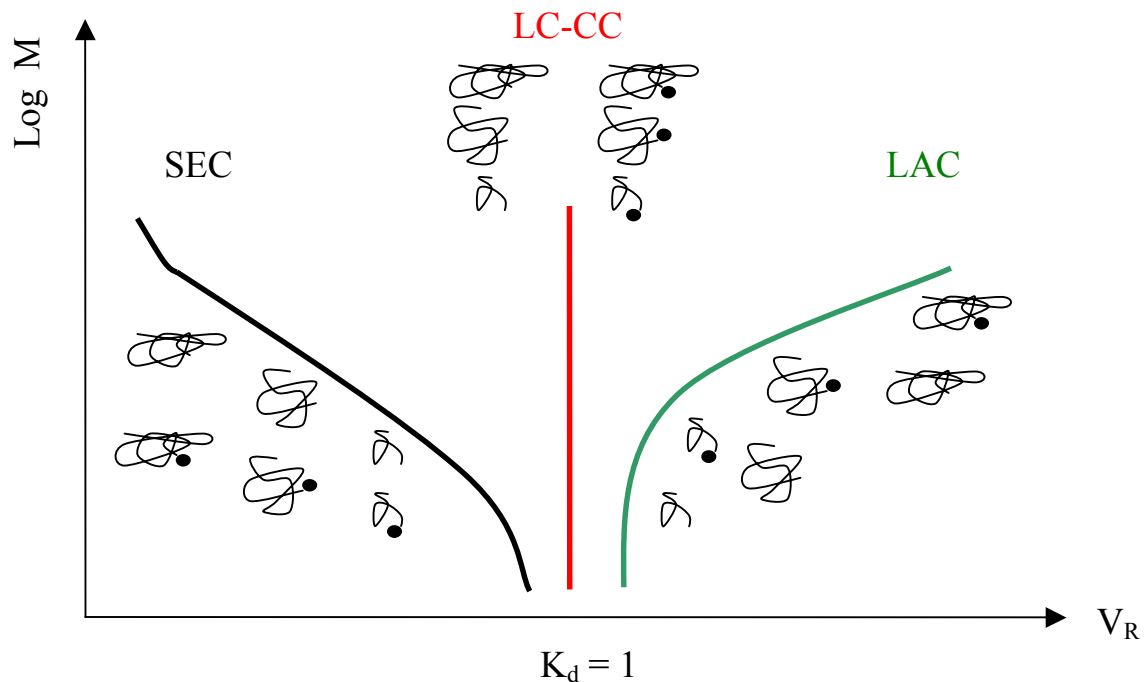


Abb. 2.2. Trennmodi in der Flüssigchromatographie für Polymere: SEC, LAC und kritischer Punkt der Adsorption (LC-CC).

Abb. 2.2 zeigt die Trennmodi für Polymere. Für jeden Modus ist die Trennung der Polymeren schematisch anhand von Makromolekülen unterschiedlicher Kettenlänge dargestellt. Funktionelle Gruppen der Polymeren werden durch schwarze Kreise am Ende der Ketten symbolisiert. Bei der LC-CC ist die Trennung molmassenunabhängig und erfolgt nur anhand von Inhomogenitäten der Moleküle, die in Form von verschiedenen funktionellen Gruppen, Blöcken oder Verzweigungen vorliegen können, z.B. bei Polymerblends [26,27] oder Blockcopolymeren [28,29]. Der Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption wird ein enger Bereich zwischen SEC- und LAC-Modus zugeordnet, welcher sehr empfindlich gegenüber Änderungen der Zusammensetzung der mobilen Phase und der Temperatur ist. Das Einstellen des kritischen Punktes wird mit Hilfe von binären Eluenten erreicht, die aus einem thermodynamisch guten und einem thermodynamisch schlechten Lösemittel bestehen. Durch eine entsprechende Variation der Eluentenzusammensetzung am kritischen Punkt der Adsorption ist eine molmassenunabhängige Retention von gelösten, chemisch einheitlichen Polymeren möglich [30-37]. Die Polymeren zeigen am kritischen Punkt ein „chromatographisch unsichtbares“ Verhalten.

Die LC-CC ist zur Untersuchung von Pfropfcopolymeren geeignet. Hierbei wird am kritischen Punkt der Adsorption nicht umgesetztes Homopolymeres vom Pfropfcopolymeren und vom Rückgratpolymeren abgetrennt. Unter der Annahme des Idealfalls, daß die freie Gibbs-Energie  $\Delta G_{AB}$  eines Pfropfcopolymeren  $A_n B_m$  durch die Beiträge des Rückgratpolymeren  $A_n$  und der Pfropfäste  $B_m$  beschrieben werden kann, gilt Gl. 2.15.

$$\Delta G_{AB} = \Sigma (n_A \Delta G_A + n_B \Delta G_B) + \chi_{AB} \quad \text{Gl. 2.15}$$

Der Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  beschreibt die spezifischen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten A und B im Pfropfcopolymeren. Im Rahmen dieser Arbeit sind sie aber zu vernachlässigen, weil die hier verwendeten Polymeren Polymethylmethacrylat und Ethen-Propen-Dien-Copolymere (EPDM) keine spezifischen Wechselwirkungen untereinander haben. Dann gilt vereinfacht Gl. 2.16 mit  $\chi_{AB} = 0$ .

$$\Delta G_{AB} = \Sigma (n_A \Delta G_A + n_B \Delta G_B) \quad \text{Gl. 2.16}$$

Die chromatographischen Bedingungen werden so gewählt, daß sie dem kritischen Punkt des Homopolymeren, z.B. PMMA ( $B_m$ ), entsprechen. Unter diesen Bedingungen werden PMMA-Homopolymeren chromatographisch „unsichtbar“. Die Wechselwirkungen des gesamten Pfropfcopolymeren werden nun nur noch vom Rückgratpolymeren, z.B. EPDM ( $A_n$ ), bestimmt, dessen chromatographisches Verhalten identisch mit dem des nicht gepfropften Rückgrats sein sollte. Da der Verteilungskoeffizient  $K_d$  nur noch von EPDM abhängt, erfolgt die Trennung des Pfropfcopolymeren in diesem Fall nach dem Rückgratpolymeren EPDM ( $A_n$ ). Am kritischen Punkt der Adsorption für PMMA gelten für die Homopolymeren ( $B_m$ ) mit  $\Delta G_B = 0$  dann Gl. 2.17 und Gl. 2.18.

$$\Delta G_{AB} = \Sigma n_A \Delta G_A \quad \text{Gl. 2.17}$$

$$K_d^{AB} = K_d^A \quad \text{Gl. 2.18}$$

Für die Trennung in der realen LAC ist die chemische Zusammensetzung an der Phasengrenzfläche entscheidend. Hier können zwei Arten von stationären Phasen unterschieden werden. Das Normalphasensystem (NP) besitzt eine polare Oberfläche,

mit der die gelösten Moleküle eine adsorptive Wechselwirkung eingehen können. Hier werden als gebräuchlichstes Phasensystem Kieselgelsäulen eingesetzt, deren Oberflächen mit Silanolgruppen bedeckt sind. Im Gegensatz dazu weisen Umkehrphasensysteme (reversed-phase (RP)) eine unpolare Oberfläche auf, da sie aus einem mit unpolaren Gruppen modifiziertem Kieselgel bestehen. Durch die geeignete Auswahl der Gruppen läßt sich die Polarität der Oberfläche den unterschiedlichsten Trennaufgaben anpassen.

Mit steigender Molmasse ist die Gefahr der irreversiblen Adsorption im reinem LAC-Modus durch „Multiple Attachment“ sehr hoch, wenn die Wechselwirkung mit der stationären Phase höher ist als mit der mobilen Phase. Die Desorption einer Polymerkette erfolgt erst, wenn die Wechselwirkung mit der mobilen Phase größer ist als mit der stationären Phase. Polymere mit einer homogenen chemischen Zusammensetzung und einheitlichen Kettenlängen können isokratisch von der stationären Phase eluiert werden. Bei Polymeren mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad und unterschiedlicher chemischer Struktur wird beim Einsatz eines isokratischen Eluenten keine Trennung erhalten. Mit der Gradienten-Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) ist es dagegen möglich, Polymermoleküle nach ihrer chemischen Zusammensetzung zu trennen. Deshalb werden die chromatographischen Bedingungen so gewählt, daß die Elutionsstärke der mobilen Phase während der Elution zunimmt. Eine Erhöhung der Wechselwirkungen, die der Trennung der Polymeren im LAC-Modus entspricht, wird erreicht, indem mit einem thermodynamisch schlechteren Lösemittel in der Anfangszusammensetzung des Eluenten gestartet wird [38-50]. Die Polymerketten können an der stationären Phase adsorbiert werden, oder sie werden wegen der schlechteren Löslichkeit am Anfang der stationären Phase ausgefällt, d.h. es treten Adsorptionseffekte und Fällungsphänomene auf. Die Makromoleküle bewegen sich danach nicht mit dem Lösemittelstrom fort. Durch kontinuierliches Erhöhen des Anteils eines thermodynamisch besseren Lösemittels gehen die ausgefällten Polymeren wieder in Lösung, und es kommt zu adsorptive Wechselwirkungen mit der stationären Phase. Die Elution der Moleküle erfolgt dann in Abhängigkeit von ihrer Molmasse und der chemischen Zusammensetzung im LAC-Modus. Die Güte der Trennung ist von verschiedenen Faktoren abhängig, so z.B. von der verwendeten stationären Phase, der Temperatur und der Lösemittelkombination aus thermodynamisch guten und schlechten Eluenten [51,52].



Der Vorteil einer Gradientenelution liegt in der Verkürzung der Analysenzeiten. Zurückgehaltene Probenbestandteile werden als engere Zonen eluiert. Die Anwendung der Gradientenchromatographie zum Trennen von Copolymeren wurde von Teramachi et al. am Beispiel von Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren 1979 vorgestellt [53]. Die chromatographische Trennung verschiedener statistischer Copolymere mit der Gradienten-HPLC wurde in Arbeiten von Glöckner et al. [54-61] und von Mori et al. [62,63] beschrieben.

### **2.3 Zweidimensionale Flüssigchromatographie**

Für die vollständige Analyse von komplexen Polymeren müssen unterschiedliche Heterogenitätsparameter getrennt bestimmt werden. Die Charakterisierung der Copolymeren erfolgt durch die chemische Zusammensetzung und durch die Molmasse. Deshalb werden mindestens zwei verschiedene Analysenverfahren für die Bestimmung dieser Parameter benötigt. Die Anwendung von verschiedenen Trennmodi in der LC erlaubt die selektive Trennung nach dem hydrodynamischen Volumen, nach der chemischen Zusammensetzung oder nach Inhomogenitäten innerhalb der Moleküle wie z.B. nach verschiedenen Endgruppen oder Blöcken. Eine umfangreiche Charakterisierung mit Informationen zur Molmassenverteilung und zur chemischen Zusammensetzung von Pfropfcopolymeren ist mittels der Kreuzfraktionierung möglich [39,45,64]. Durch die Kombination von Lösemittel und Fällungsmittel kann im Prinzip sowohl nach der Molmasse als auch nach der chemischen Zusammensetzung getrennt werden. In der Praxis werden jedoch durch die Fällung Fraktionen erhalten, die sowohl hinsichtlich der CCD als auch der MMD variieren.

Die Kombination einzelner Trennmethode miteinander oder mit selektiven Detektoren [65-69] liefert Informationen über die molekulare Heterogenität von synthetischen Polymeren. Voraussetzung für eine sinnvolle Kombination von zwei chromatographischen Trennmethode ist die Selektivität der einzelnen Verfahren für jeweils nur einen Heterogenitätstyp. Dieses Prinzip der „Orthogonalen Chromatographie“ wurde von Balke et al. vorgeschlagen [70-75]. Die Anwendung erfolgte nach der stopped-flow-Methode, wobei zuerst eine Trennung nach der Kettenlänge und anschließend eine Trennung der erhaltenen Fraktionen nach der chemischen Zusammensetzung durchgeführt wurde. Sie koppelten zwei SEC-Anlagen miteinander, so daß der Eluent aus der ersten SEC-Anlage durch das Injektionsventil der zweiten Anlage fließen konnte. Im ersten Schritt erfolgte die Trennung an einem vernetzten Poly(Styrol-

Divinylbenzol)-Gel mit THF nach der Molekülgröße. Im zweiten Schritt wurde unter Verwendung eines Lösemittelgemisches aus THF/Heptan an einem polyether-modifiziertem Kieselgel nach der chemischen Zusammensetzung getrennt. Nach einer bestimmten Zeit wurde der Fluß in der ersten Anlage gestoppt und durch Betätigen eines Injektionsventils in die zweite Anlage injiziert.

Eine kontinuierlich arbeitende on-line-Kopplung der LAC mit der SEC zur zweidimensionalen Chromatographie wurde von Kilz et al. entwickelt [76-83]. Eine Übersicht zur Bestimmung der MMD und der CCD von Polymeren mit chromatographischen Methoden gibt Trathnigg [84]. Untersuchungen mit Hilfe der 2D-Chromatographie in Kombination mit der matrixunterstützten Laser-Desorptions-/Ionisations-Flugzeit-Massenspektroskopie (MALDI-TOF-MS) beschreiben Krüger et al. [85]. Eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens gelang Adrian [86,87]. Adrian charakterisierte Zweiblockcopolymere aus Styrol und Methylmethacrylat mittels 2D-Flüssigchromatographie unter Verwendung des Doppelschleifenverfahrens. Die Verwendung gekoppelter Methoden zur Analyse von Polymeren mit komplexer Architektur zeigt Pasch et al. [88,89].

Bei der 2D-Chromatographie besteht das System aus zwei chromatographischen Methoden, die über ein Säulenschaltssystem on-line miteinander gekoppelt werden. In der ersten Dimension erfolgt die Trennung nach der chemischen Heterogenität mit der LC-CC oder Gradientenchromatographie. In der zweiten Dimension (Größenausschlußchromatographie) findet die Trennung anhand der Molmasse statt. Die on-line-Kopplung der Anlage erfolgt über ein 8-Port-Ventil mit zwei Speicherschleifen. Fraktionen aus der ersten Dimension werden automatisch in die zweiten Dimension transferiert. Die Auswahl der Detektoren wird im wesentlichen von der Art der zu detektierenden Substanz bestimmt. Meistens wird ein universeller Detektor, z.B. ein Verdampfungsstreulichtdetektor (ELSD) und ein spezifischer Detektor wie der UV-Detektor verwendet. Der ELSD detektiert nach dem Verdampfen des Lösemittels einzelne Polymerpartikel. Das Ergebnis eines 2D-LC-Laufs wird meist in Form eines Konturplots dargestellt. Auf der Abszisse ist die Molmasse aufgetragen, auf der Ordinate die chemische Heterogenität. Die relativen Anteile der Komponenten in der charakterisierten Substanz werden farbig kodiert wiedergegeben. Die Auswertung der 2D-LC erfolgt mit einem Computer. Abb. 2.3 zeigt den schematischen Aufbau der 2D-Chromatographie, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wird.

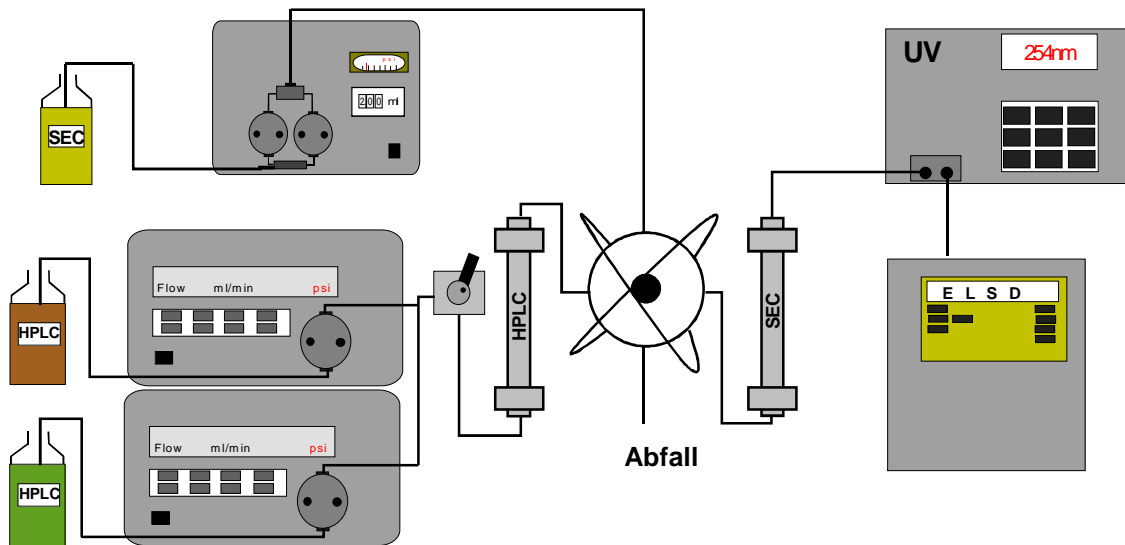


Abb. 2.3. Schematische Darstellung der on-line gekoppelten 2D-Chromatographie.

#### 2.4 Kopplung der Gradientenchromatographie mit der FTIR-Spektroskopie

Die Untersuchung von komplexen Polymersystemen erfordert eine leistungsfähige Analysetechnik. Die chemische Struktur von unbekannten Polymeren und deren funktionelle Gruppen können durch spektroskopische Methoden bestimmt werden. Durch herkömmliche Methoden wie die Elementaranalyse, Infrarot(IR)-Spektroskopie oder magnetische Kernresonanz-Spektroskopie (NMR) kann hingegen nur die Bruttozusammensetzung von Copolymeren, deren funktionellen Gruppen und Verzweigungen bestimmen werden. Eine umfangreiche Charakterisierung mit Informationen zur Molmassenverteilung von Pfropfcopolymeren, zum Massenanteil der Pfropfäste und zum Anteil an nicht gepfropften Rückgratpolymeren ist jedoch nicht möglich.

Mit der IR- und NMR-Spektroskopie können die Polymerkomponenten nach der chemischen Zusammensetzung identifiziert werden. Die Grenzen dieser Methoden zeigen sich jedoch bei der Analyse von Copolymeren mit unterschiedlicher Konstitution. Hier ist keine Unterscheidung zwischen segmentierten und statistischen Copolymeren möglich. Mit IR-spektroskopischen Untersuchungen ist die Bestimmung von funktionellen Gruppen bzw. Endgruppen in Polymeren für geringe Konzentrationen schwierig, da diese Gruppen teilweise nicht erkennbar sind. Die Nachweisempfindlichkeit sinkt bei kleineren Konzentrationen bzw. hohen Molmassen der zu analysierenden Polymeren.

Eine umfangreiche Charakterisierung von komplexen Polymeren kann durch die Kombination gekoppelter Methoden zu sogenannten „Hyphenated Techniques“ erfolgen [90]. Im Bereich der LC wird vor allem die Kopplung mit einer spektroskopischen Detektionsmethode wie der IR-, UV-Spektroskopie, NMR-Spektroskopie oder mit einer massenspektroskopischen Detektionsmethode angewendet, um nach der selektiven Trennung die Struktur ermitteln zu können. Adrian et al. beschrieben eine weitere Variante der methodischen Kombination zur Untersuchung von komplexen Copolymeren anhand einer on-line gekoppelten 2D-Chromatographie mit der FTIR-Spektroskopie [6].

In der Praxis bietet die Kopplung der SEC mit der FTIR die Möglichkeit, erste Informationen über den Molmassenbereich neben der chemischen Struktur zu erhalten. Eine Kombination der LC-NMR Analysentechnik wird bisher wenig eingesetzt, da sie apparativ mit einem höheren Aufwand verbunden ist [91]. Gagel und Biermann [92] gelang 1986 mit Hilfe eines Interfaces eine interessante Entwicklung zur on-line-Kopplung der Chromatographie mit der FTIR. Die Firma Lab Connections griff dieses Prinzip auf und entwickelte ein Interface, das erstmals 1993 von Willis und Wheeler [93] vorgestellt wurde. Da die chromatographisch eingesetzten Lösemittel meist sehr IR-aktiv sind, erfordert die Kopplung der FTIR-Spektroskopie mit der Chromatographie das Entfernen des Lösemittels. Daher ist eine on-line-Kopplung mit einer Durchflußzelle nur sehr beschränkt einsetzbar.

Die erfolgreiche Anwendung der on-line Gradienten-HPLC-FTIR-Kopplung zur Charakterisierung von statistischen Copolymeren aus Styrol und Ethylacrylat wird in der Arbeit von Esser [94] beschrieben. Die Vorgehensweise besteht darin, daß nach der chromatographischen Trennung das Eluat in eine beheizte Düse geleitet wird, die die Lösung mit Hilfe von Inertgas auf eine rotierende Germaniumscheibe sprüht. Das Lösemittel wird dabei verdampft, und die reine Fraktion lagert sich als Fleck oder Spur auf der Germaniumscheibe ab. Als Material für die Scheibe wird Germanium verwendet, da es eine gute IR-Durchlässigkeit im Bereich von  $450\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$  aufweist und chemisch inert ist. Die Unterseite der Germaniumscheibe ist mit einer Aluminiumreflektionsschicht versehen, an der der von oben durch die Probe durchtretende IR-Strahl reflektiert wird. Die Probe wird anschließend wiederholt durchstrahlt, wodurch eine doppelte Signalintensität erzielt wird. Die mit der Probe beschichtete Scheibe wird nach dem Auftragen unter Verwendung eines optischen Moduls in den Transmissionsteil des FTIR-Spektrometers eingesetzt und gemessen. Die Messung

erfolgt durch Abrastern der aufgetragenen Fraktionen auf der rotierenden Germaniumscheibe, deren Rotationsgeschwindigkeit der Elutionszeit in der Chromatographie äquivalent ist. Abb. 2.4 zeigt die Arbeitsweise des LC-Transform-Apparatur.

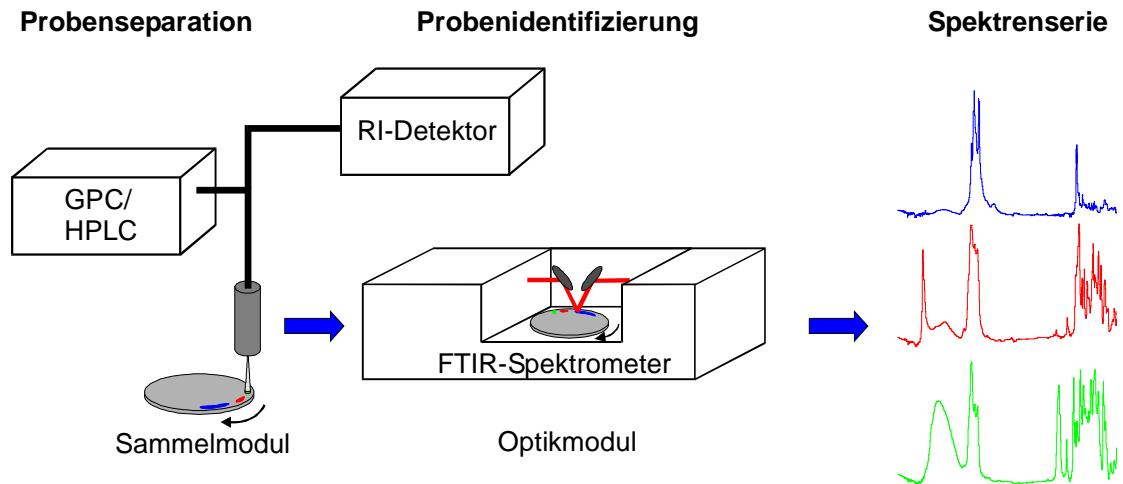


Abb. 2.4. Schema der HPLC-FTIR-Kopplung für die Chromatographie.

Zur Auswertung wird meist die Gram-Schmidt-Darstellung verwendet. Darunter versteht man ein Chromatogramm, das aus der Summe der Einzelabsorptionen jedes einzelnen Spektrums während eines chromatographischen Laufes generiert wird.

Die Methode zur quantitativen Auswertung eines IR-Spektrums beruht auf dem Lambert-Beerschen Gesetz, wenn die Schichtdicke nicht so groß ist, daß der lineare Bereich verlassen wird (Gl. 2.19):

$$A = \frac{\log I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. 2.19}$$

A: Absorption

$\varepsilon$ : molarer dekadischer Absorptionskoeffizient [ $\text{cm}^2/\text{mol}$ ]

c: Konzentration [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ]

d: Schichtdicke [cm]

$I_0$ : Intensität des einfallenden Lichts

I: Lichtintensität nach dem Durchstrahlen der Probe

Zum Bestimmen der quantitativen Zusammensetzung von Polymeren werden meist Polymerfilme verwendet. Da die Dicke des Polymerfilms oft nicht genau ermittelt werden kann, erfolgt die Auswertung über die Verhältnisse der charakteristischen Banden der zu untersuchenden Probe.

Die Auswertung ist dann unabhängig von der Schichtdicke des Polymerfilms. Für ein Copolymeres aus zwei Komponenten können aus den Verhältnissen der Absorptionswerte der betreffenden Banden die Konzentrationsverhältnisse der Komponenten bei bekannten  $\epsilon$  berechnet werden (Gl. 2.20):

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \cdot \frac{c_1}{c_2} = k \cdot \frac{c_1}{c_2} \quad \text{Gl. 2.20}$$

$A_1, A_2$ : Absorptionswerte der charakteristischen Banden der Komponenten

$\epsilon_1, \epsilon_2$ : molarer dekadischer Absorptionskoeffizient [ $\text{cm}^2/\text{mol}$ ] der Komponenten

$c_1, c_2$ : Konzentration [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ] der Komponenten

Durch Kalibrieren läßt sich das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten für eine binäre Mischung mit bekannter Zusammensetzung durch Auftragen des Mischungsverhältnisses gegen das Verhältnis der betreffenden charakteristischen Banden aus dem IR-Spektrum bestimmen.

### 3 Analytik von Pffropfcopolymeren

Die Verwendung von Polymermischungen als Kunststoffe nimmt an Bedeutung zu, weil sie durch die Kombination von gewünschten Eigenschaften und einem attraktiven Preis/Leistungs-Verhältnis eine Alternative zur Entwicklung neuer Polymerer darstellt.

Beim Herstellen von Polymermischungen entstehen in der Regel zwei Polymerphasen mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften und mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Meist ist eine Phase zusammenhängend und im Überschuß vorhanden. Sie bildet die Matrix des Kunststoffes und bestimmt überwiegend die Produkteigenschaften. Die andere Phase ist mehr oder weniger feindispers; sie liegt in Form von Domänen vor und modifiziert die Eigenschaften der Matrix. Die Anbindung der entstandenen Phasen über ihre Grenzflächen ist oft unbefriedigend, was zu ungenügenden mechanischen Eigenschaften und einer groben und instabilen Morphologie führt.

Zum Herstellen von mehrkomponentigen Kunststoffen mit besonderen Eigenschaften dienen daher oft phasenvermittelnde Pffropfcopolymere. Der Vorteil der Pffropfcopolymeren liegt darin, daß sie eine gute Feinverteilung der Phasen ergeben, obwohl sich die kombinierten Polymeren nicht oder nur schwer ineinander lösen; dadurch können die unverträglichen Polymeren zusammengebracht werden. Die Komponenten liegen entweder in annähernd homogener Verteilung vor, d.h. fein dispergiert, und weisen eine stabile Morphologie auf oder sie sind zumindest an der Phasengrenzfläche hinreichend miteinander verbunden. Außerdem werden bei einer Pffropfcopolymerisation Produkte erhalten, die meist die gewünschten Eigenschaften der beiden zugehörigen Homopolymeren (kautschukelastisch-weich und glasartig-hart) in sich vereinigen und so eine Alternative zur Entwicklung von neuen Polymeren darstellen. Sie werden z.B. zur Schlagzähmodifizierung von Thermoplasten eingesetzt.

Die Pffropfcopolymerisation erfolgt meist nach einem radikalischen Mechanismus, wobei fast immer sehr komplexe Polymermischungen entstehen. Der Prozess kann thermisch, photochemisch, durch Redoxsysteme oder andere Radikalbildner, wie z.B. Peroxide, angeregt werden.

Zur Optimierung der Pffropfcopolymerisation und zum Überprüfen des Verlaufs einer Pffropfreaktion ist eine detaillierte Charakterisierung der erhaltenen Reaktionsprodukte notwendig. Vor allem ist die Gesamtmolmasse, die Länge der Pffropfäste und das Vorliegen von Nebenprodukten wie Homopolymeranteilen von Interesse. Die

Charakterisierung erfolgt allgemein mit den üblichen Methoden der Festphasenextraktion, Fällungsfractionierung, Lösefraktionierung oder durch oxidativen Abbau des Rückgratpolymeren. Die Komponenten im Pfpfropfroprodukt müssen daher in einzelne Fraktionen aufgetrennt und anschließend deren Massenanteile bestimmt werden. Dieses klassische Verfahren ist aber sehr zeit- und arbeitsaufwendig.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei der Anwendung dieser Methoden liegt in der Reinigung der Pfpfropfroprodukte. Erstens gelingt meist trotz guter Selektivität der mobilen Phase keine vollständige Abtrennung einer gewünschten Fraktion aus dem Pfpfropfroprodukt wegen beispielsweise einer zu geringen Quellbarkeit der Pfpfropfcopolymeren. Zweitens ergeben sich Substanzverluste während der Extraktion.

### 3.1 Synthese und Charakterisierung von EPDM-g-PMMA

Im Rahmen dieser Arbeit werden für die Produkte der Pfpfropfreaktion von MMA auf Ethen-Propen-Dien-Copolymere (EPDM) selektive chromatographische Methoden entwickelt, die dann für weitere Systeme angepasst werden können. Das Pfpfropfroprodukt ist komplex aufgebaut, da es aus mehreren Komponenten besteht.

Es setzt sich aus dem nicht gepfropften Rückgratpolymeren EPDM (hEPDM), dem nicht gepfropften PMMA-Homopolymeren (hPMMA), dem gepfropften Rückgratpolymeren EPDM (gEPDM) und den PMMA-Pfpfropfästen (gPMMA) zusammen. Zur Charakterisierung der bei der Polymerisation eines Monomeren in Gegenwart eines Polymeren anfallenden Pfpfropfcopolymeren werden die Begriffe Pfpfropfgrad  $P_G$ , Pfpfropfhöhe  $P_H$ , Pfpfropfausbeute  $P_A$  und Pfpfropferfolg  $P_E$  verwendet. Die Berechnung der Pfpfropfparameter erfolgt aus der Masse  $m_{hEPDM}$  des nicht gepfropften Rückgratpolymeren EPDM, der Masse  $m_{hPMMA}$  der nicht gepfropften PMMA-Ketten des polymerisierten Monomeren MMA sowie aus der Masse  $m_{gEPDM}$  für das gepfropfte EPDM und  $m_{gPMMA}$  für die PMMA-Pfpfropfäste des Pfpfropfcopolymeren.

Der Pfpfropferfolg  $P_E$  wird definiert durch das Verhältnis der Masse an gepfropften Rückgratpolymeren EPDM und Masse an gepfropften PMMA-Pfpfropfästen zur Gesamtmasse des nicht gepfropften und des gepfropften EPDM (Gl. 3.1):

$$P_E = m_{(gEPDM + gPMMA)} / (m_{hEPDM} + m_{gEPDM}) \quad \text{Gl. 3.1}$$



Die Pfropfausbeute  $P_A$  beschreibt das Verhältnis der Masse an PMMA-Pfropfästen zur Gesamtmasse des gebildeten PMMA-Homopolymeren und der PMMA-Pfropfäste (Gl. 3.2):

$$P_A = m_{gPMMA} / (m_{hPMMA} + m_{gPMMA}) \quad \text{Gl. 3.2}$$

Der Pfropfgrad  $P_G$  wird durch das Verhältnis der Masse an PMMA-Pfropfästen zur Gesamtmasse des nicht gepfropften EPDM und des gepfropften Rückgratpolymeren wiedergegeben (Gl. 3.3):

$$P_G = m_{gPMMA} / (m_{hEPDM} + m_{gEPDM}) \quad \text{Gl. 3.3}$$

Die Pfropfhöhe  $P_H$  wird durch das Verhältnis der Masse an PMMA-Pfropfästen zur Masse des gepfropften EPDM ausgedrückt (Gl. 3.4):

$$P_H = m_{gPMMA} / m_{gEPDM} \quad \text{Gl. 3.4}$$

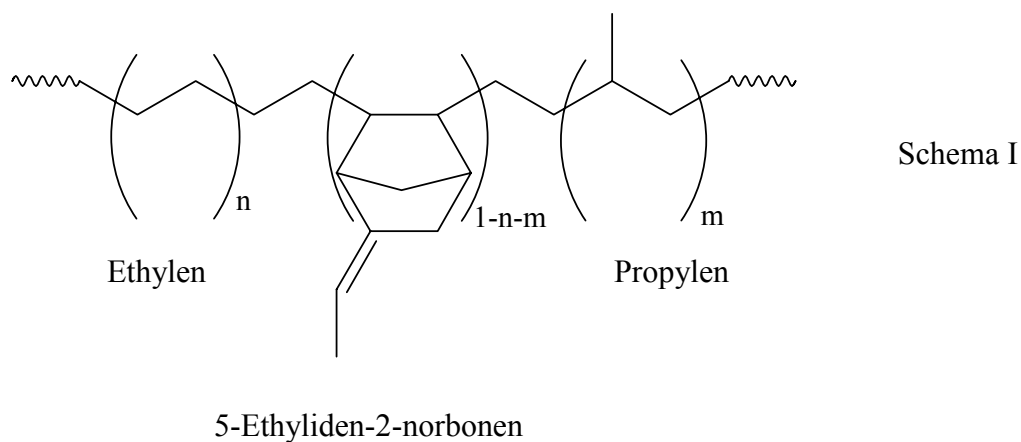
Die Pfropfastzahl  $N$  beschreibt neben dem Pfropfgrad  $P_G$  und der Pfropfhöhe  $P_H$  die Architektur des Pfropfcopolymeren. Daher kann die Zahl sowohl aus dem Pfropfgrad  $P_G$  als auch aus der Pfropfhöhe  $P_H$  berechnet werden. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der gewichtsmittleren Molmassen ( $M_n$ ) sowie dem Pfropfgrad und der Pfropfhöhe (Gl. 3.5-3.6)

$$N_G = \frac{M_{nEPDM}}{M_{ngPMMA}} P_G \quad \text{Gl. 3.5}$$

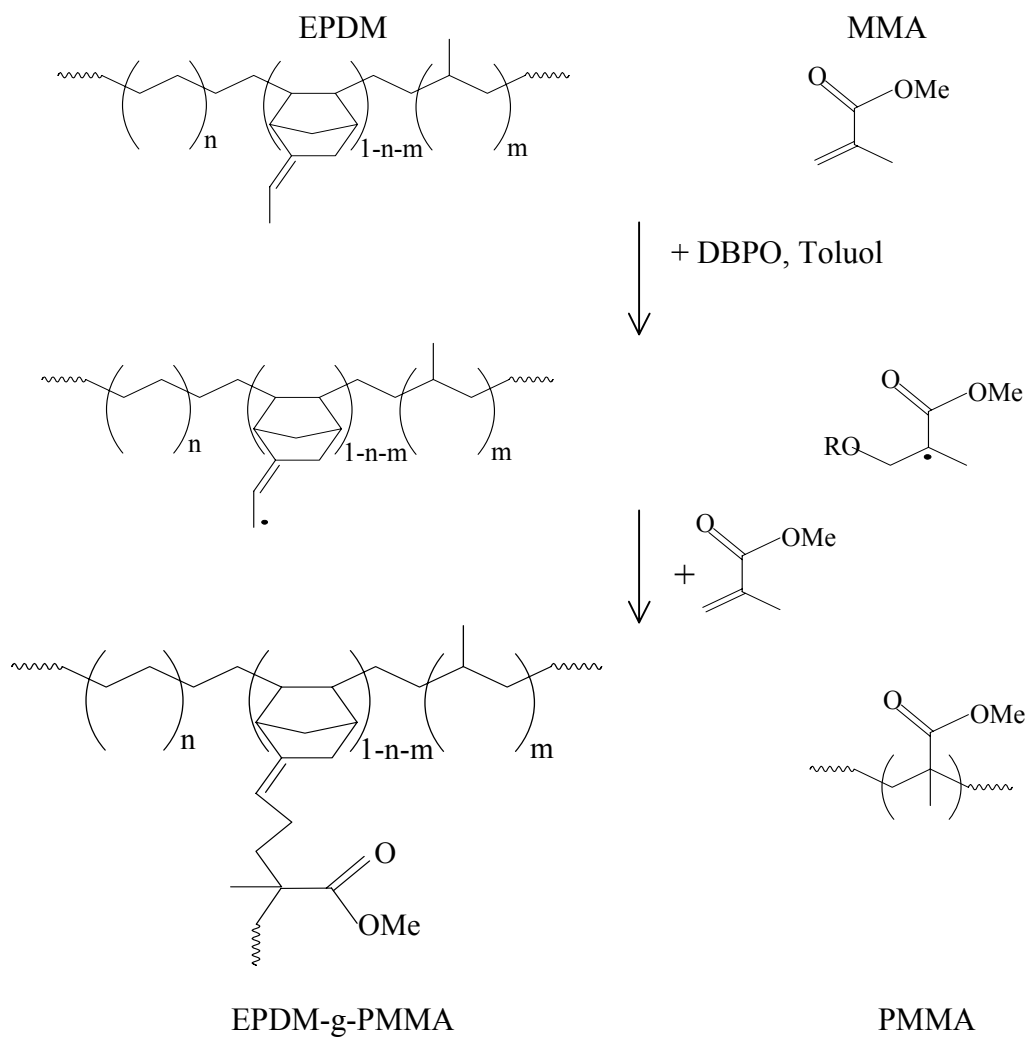
$$N_H = \frac{M_{ngEPDM}}{M_{ngPMMA}} P_H \quad \text{Gl. 3.6}$$

Die Pfropfastzahl  $N_G$  ist die durchschnittliche Zahl der PMMA-Pfropfäste, bezogen auf das gesamte vorhandene Rückgratpolymere EPDM. Die durchschnittliche Zahl der PMMA-Pfropfäste, die sich nur auf den gepfropften Anteil des Rückgratpolymeren bezieht, wird durch die Pfropfastzahl  $N_H$  definiert.

Für das in der vorliegenden Arbeit untersuchte System wird als Pfropfgrundlage EPDM verwendet. Dabei handelt es sich um ein Terpolymeres aus 50 Gew.-% Ethylen-, 42 Gew.-% Propylen- und 8 Gew.-% 5-Ethyliden-2-norbonen-Bausteinen (Schema I).



Als Pfropfmonomeres wird MMA im Überschuß eingesetzt. In einer radikalischen Lösungspolymerisation wird das Monomere unter Zugabe des Initiators Dibenzoylperoxid in Toluol auf das EPDM aufgepfropft (Schema II).



Schema II: Pfropfreaktion von MMA auf EPDM.

Die Durchführung der Pfropfreaktion ist im experimentellen Teil (4.2.1) beschrieben. Aus einem Reaktionsansatz werden insgesamt neun Proben mit zunehmender Zeit entnommen, um den Verlauf der Pfropfung analytisch verfolgen zu können. Wie bereits erwähnt, setzt sich das untersuchte System EPDM-g-PMMA aus drei Komponenten zusammen. Die sich daraus ergebenden Möglichkeiten der Uneinheitlichkeit folgen aus der Molmassenverteilung des gesamten Moleküls, des Rückgratpolymeren und der Pfropfäste. Eine chemische Heterogenität zeigt sich in der ungleichmäßigen Verteilung der Pfropfäste entlang des Rückgrates. Zur Charakterisierung der Pfropfprodukte wird im ersten Schritt das Pfropfprodukt mit Hilfe der Größenausschlußchromatographie untersucht, um Informationen über die Molmassenverteilung zu erhalten.

### 3.1.1 Größenausschlußchromatographie

Zum Bestimmen der Molmassen der Pfropfprodukte nach unterschiedlichen Reaktionszeiten wird eine Kombination aus drei Mischbett-Säulen auf der Basis von vernetztem Polystyrol gewählt. Das Säulenmaterial der Mischbett-Säulen besitzt unterschiedliche Porengrößen, um bei hoher Auflösung ein lineares Trennverhalten über einen großen Molmassenbereich zu erhalten. Als Eluent wird THF verwendet. Zur Detektion werden ein UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 239 nm und ein Differentialrefraktometer (RI) eingesetzt. Bei der verwendeten Wellenlänge des UV-Detektors wird im wesentlichen selektiv der Anteil an PMMA im Eluat detektiert. Abb. 3.1 zeigt die SEC-Chromatogramme des Rückgratpolymeren EPDM und die Chromatogramme von zwei Pfropfprodukten, die dem Reaktionsgemisch nach jeweils 100 min und 420 min entnommen werden.

Die erhaltenen Elutionsprofile zeigen, daß sich die Proben nicht in die Komponenten EPDM, PMMA und EPDM-g-PMMA auftrennen lassen. Die SEC bietet also im vorliegenden Fall höchstens die Möglichkeit, die gewichtsmittlere Molmasse ( $M_w$ ) und die zahlenmittlere Molmasse ( $M_n$ ) des Pfropfproduktes zu bestimmen. Die Elutionspeaks aus dem RI- und UV-Detektor weisen auf eine breite Molmassenverteilung hin. Ein Vergleich der drei Chromatogramme zeigt, daß die Molmassenverteilung der Pfropfprodukte ähnlich der des Rückgratpolymeren ist. Aus den Elutionsprofilen der Detektoren werden keine zusätzlichen Informationen über die einzelnen Komponenten erhalten. Das Rückgratpolymere EPDM unterliegt während der Pfropfreaktion keinem Kettenabbau. Dies kann anhand einer SEC-Messung mit einer EPDM-Probe unter Reaktionsbedingungen, aber in Abwesenheit von PMMA, nachgewiesen werden.

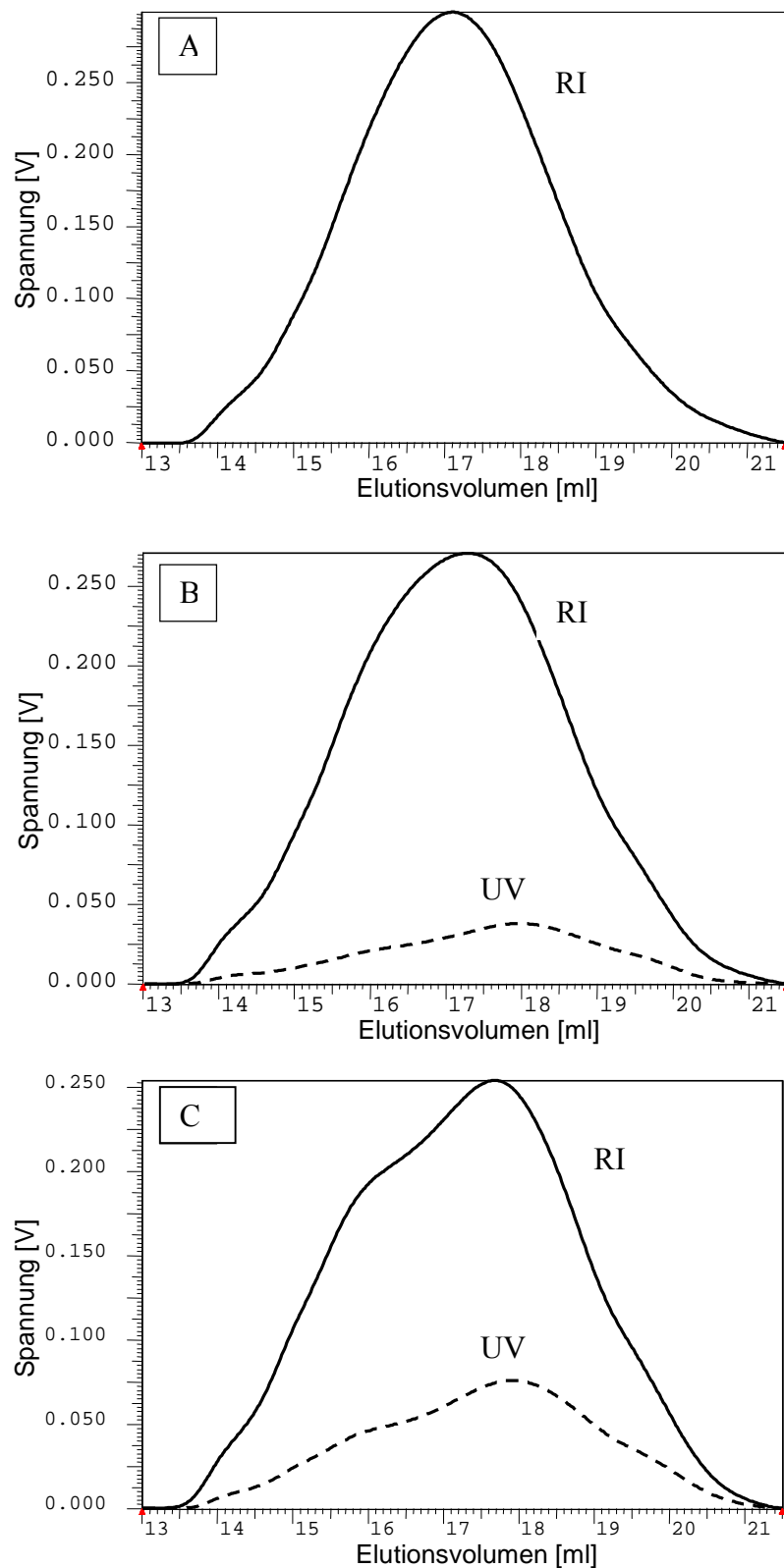


Abb. 3.1. SEC-Chromatogramme (A) des Rückgratpolymeren EPDM vor Reaktionsbeginn und der Pfropfroducte (B) Nr. 1 nach 100 min und (C) Nr. 9 nach 420 min Reaktionszeit; stationäre Phase: PL Gel Mixed-B+C+D; Eluent: THF; Flußrate: 1ml/min; Detektion: - - - UV-Detektion 239 nm, — RI.

Kalibrierkurven für die Bestimmung der Molmassen mit substanzspezifischen Standards gelten streng genommen nur für Polymere gleicher chemischer Struktur. Für komplexe Polymere wie Pfropfcopolymere sind diese kaum geeignet, weil der Zusammenhang zwischen Retentionsvolumen und Molmasse von der molekularen Heterogenität der Polymeren überlagert wird, d.h., Moleküle mit gleichen Molmassen haben nicht auch identische Retentionsvolumina. Daher liefern diese Untersuchungen nur orientierende Informationen über den Molmassenbereich der bei der Pfropfreaktion erhaltenen Produkte.

Im vorliegenden Fall wird deshalb in einem weiteren Schritt die duale RI-Viskosimeter-Detektion eingesetzt, um über die universelle Kalibrierung zu besseren Molmassendaten zu gelangen. Für die Messungen wird ein Differentialrefraktometer/ Viskosimeter der Firma Viscotek Modell 200 verwendet. Die Trennung erfolgt mit einer Kombination aus drei Ultrastyrigel-Säulen von Waters ( $10^5 \text{ \AA}$ ,  $10^4 \text{ \AA}$  und  $10^3 \text{ \AA}$ ). Als Eluent wird THF verwendet.

Mit Hilfe einer konventionellen Kalibrierung in der SEC läßt sich die Molmasse des eluierten Copolymeren einem bestimmten Retentionsvolumen zuordnen. Das Erstellen der Kalibrierung erfolgt anhand von engverteilten PMMA-Kalibrierstandards mit bekannten Molmassen. Die Kalibrierung gilt nur für ein bestimmtes Lösemittel und für das Polymere, mit dem sie aufgenommen wird. Die Molekülabbmessungen ändern sich beim Wechsel des Lösemittels und beim Übergang vom PMMA-Homopolymeren zum Copolymeren. Die konventionelle Kalibrierung läßt sich daher nur bedingt verwenden, weil die Kalibrierkurve durch die chemische Unterschiedlichkeit verschoben wird.

Der Vorteil der universellen Kalibrierung liegt darin, daß es möglich ist, vorhandene Kalibrierungen auf der Basis von PMMA-Standards für andere Polymerarten umzurechnen. Die Kalibrierung beruht auf der Annahme, daß die Trennung in der SEC nach dem hydrodynamischen Volumen  $V_h$  des untersuchten Polymeren erfolgt. Das  $V_h$  ist dem Produkt aus dem Staudinger-Index  $[\eta]$  und der Molmasse proportional. Für chemisch und strukturell unterschiedliche Polymere wird eine gemeinsame Kalibrierkurve erhalten, wenn nicht die Molmasse, sondern das Produkt  $\log([\eta]M)$  als Funktion des Eluitions volumens aufgetragen wird. Daher können mit dieser Kalibrierung genauere Molmassen für die Pfropfcopolymere ermittelt werden, obwohl sie sich vom chemischen und strukturellen Aufbau der PMMA-Standards unterscheiden. Die Ergebnisse aus der konventionellen und universellen Kalibrierung sind in Tab. 3.1 aufgeführt.

Tab. 3.1. Vergleich der mittleren Molmassen der Pfpfropfrohprodukte aus der konventionellen und der universellen Kalibrierung.

Proben	Konventionelle Kalibrierung			Universelle Kalibrierung	
	Reaktionszeit [min]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]
EPDM	Edukt	91.500	255.000	-	-
EPDM	ohne MMA-Zusatz	101.400	296.100	-	-
1	100	95.900	263.600	71.400	184.700
2	150	94.500	259.800	53.800	235.600
3	170	87.600	275.400	66.800	293.800
4	180	86.200	262.800	86.500	264.100
5	190	84.400	268.600	91.500	262.300
6	200	90.200	266.900	82.800	227.800
7	255	90.400	268.800	90.300	243.900
8	360	86.800	272.800	93.000	255.100
9	420	86.900	274.300	94.600	284.700

Tab. 3.1 enthält die berechneten mittleren Molmassen der einzelnen Proben nach der Entnahme aus dem Reaktionsansatz zu den jeweiligen Zeiten. Zum Vergleich werden die berechneten Molmassen des zur Synthese verwendeten EPDM bzw. des EPDM unter Reaktionsbedingungen in Abwesenheit von PMMA mit aufgeführt.

Aus den Ergebnissen ist zum einem zu erkennen, daß die mittleren Molmassen der Pfpfropfrohprodukte mit zunehmender Reaktionszeit nicht kontinuierlich zunehmen. Dies erscheint zunächst ungewöhnlich, läßt sich aber durch die nicht ausreichende chromatographische Trennung der Komponenten erklären. Zum anderem zeigt der Vergleich der mittleren Molmassen aus der konventionellen und der universellen Kalibrierung deutliche Abweichungen zwischen den Werten. Diese sind auf die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Pfpfropfrohprodukte während der Reaktion zurückzuführen. Aus diesem Grund ändert sich auch die "Eignung" der konventionellen SEC-Kalibrierung für die Berechnung der Molmassen. Für die berechneten Werte der universellen Kalibrierung wird ebenfalls kein kontinuierliches Anwachsen der Molmassen mit der Zeit beobachtet. Hier liegt das Problem in der Coelution der einzelnen Komponenten, so daß keine eindeutigen Aussagen zum Pfpfropfcopolymeren erhalten werden.

Eine Kalibrierung der SEC mit molekulargewichtsbekannten Polymerstandards ermöglicht die Bestimmung der Molmassen und deren Verteilung durch registrieren des eluierten Konzentrationsprofils. Zum Ermitteln der Molmassen kann immer nur die Kalibrierung auf Basis der linearen PMMA-Homopolymeren verwendet werden, die für Copolymere jedoch nicht eindeutig ist. Das Bestimmen der Molmassen ist für Copolymere, die eine Uneinheitlichkeit in der chemischen Zusammensetzung und in der Kettenlänge aufweisen, noch komplizierter. Hier läßt sich das hydrodynamische Volumen ( $V_h$ ) nicht ohne weiteres mit dem Molekulargewicht korrelieren. Eine Berechnung der Zusammensetzung durch Interpolation der Homopolymerkalibrierkurven ist deshalb ungeeignet.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben handelt es sich um Pfropfcopolymere, die chemisch nicht einheitlich sind und zusätzlich noch Verzweigungen aufweisen. Zum Kalibrieren müßten somit substanzspezifische Standards des Pfropfcopolymeren verwendet werden, die jedoch nicht verfügbar sind. Das verwendete Viskosimeter ist ein molmassensensitiver Detektor, der auf Molmasse und Architektur des Polymeren anspricht. Als mögliche Erklärung für die berechneten niedrigeren Molmassen nach der universellen Kalibrierung kann vermutet werden, daß bei gleichem  $V_h$  der PMMA-Standards und der Copolymeren die berechnete Kalibriergerade von EPDM unterhalb der von PMMA liegt, so daß bei kleinerem Staudinger-Index der Proben niedrigere Molmassen erhalten werden.

Die Kalibrierung der SEC wird mit einem RI-Detektor durchgeführt, dessen Detektor-Response von der Konzentration der Probe und vom Brechungsindexinkrement des Polymeren in der mobilen Phase abhängig ist. Deshalb wird die Fläche des Schreiber-signals (in ml • Volt) für entsprechende Konzentrationsreihen für EPDM und PMMA in THF mit dem RI-Detektor gemessen und die resultierenden Geradengleichungen verglichen. Für die Homopolymeren werden ähnliche Steigungen ( $a$ ) für die Geraden berechnet. Für EPDM wird ein Wert von  $a = 0.055$  und für PMMA ein Wert von  $a = 0.056$  erhalten, d.h. die Komponenten besitzen in THF ähnliche Brechungsindizes. Dieses Verhalten wird als isorefraktiv bezeichnet (Abb. 3.2).

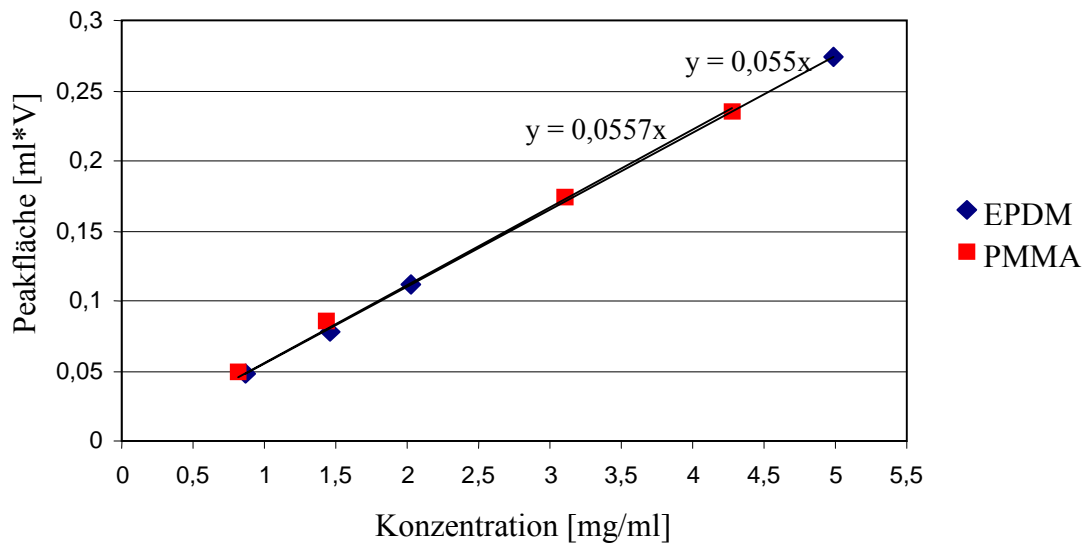


Abb. 3.2. Vergleich der Geradensteigungen aus Konzentrationsreihen für EPDM und PMMA in THF mittels RI-Detektor.

Mit der SEC können in diesem Fall nur die mittleren Molmassen des Pfropfrohpertes, nicht aber die der Pfropfcopolymeren bestimmt werden. Eine Trennung der Pfropfrohperte in die Komponenten ist nicht möglich. Eine chromatographische Auftrennung des Pfropfrohpertes ist auch deshalb schwierig, weil EPDM als Terpolymere selbst eine komplexe chemische Struktur besitzt. Im nächsten Schritt wird deshalb versucht, mit Methoden der Wechselwirkungschromatographie zumindest eine chromatographische Vortrennung zu erreichen. Um Informationen zur Bruttozusammensetzung des Pfropfrohpertes zu erhalten, wird vorher zuerst das PMMA-Homopolymere abgetrennt.

### 3.1.2 Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption

Für das Abtrennen des Homopolymeren PMMA vom EPDM und von dem Pfropfcopolymeren bietet sich die Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption für PMMA an. Für EPDM läßt sich kein kritischer Punkt einstellen, da es ein Terpolymere ist. Im vorliegenden Fall muß bei der Auswahl der chromatographischen Bedingungen berücksichtigt werden, daß EPDM am kritischen Punkt für PMMA im SEC-Modus eluiert werden soll. Daher wird als polare stationäre Phase ein cyanomodifiziertes Kieselgel ausgewählt, um das EPDM wegen seiner niedrigeren Polarität im SEC-Modus zu eluieren. Hierzu wird eine Kombination aus zwei Säulen mit Packungsmaterial von unterschiedlichen Porositäten gewählt (300Å und 500Å), die der Molekülgröße des Rückgratpolymeren entspricht. Als Eluent wird eine Kombination von THF als



thermodynamisch gutem Lösemittel und Cyclohexan (cHx) als unpolarer Komponente verwendet. EPDM ist im Gegensatz zum PMMA bei dieser Eluentenkombination auch noch bei höheren Anteilen an cHx löslich.

Zum Einstellen des kritischen Punktes der Adsorption für PMMA wird die Zusammensetzung der mobilen Phase so lange variiert, bis die PMMA-Kalibrierstandards unterschiedlicher Molmasse bei gleichen Retentionsvolumina eluiert werden. Der kritische Punkt der Adsorption entspricht einer Zusammensetzung des Eluenten von 63,3 Vol.-% THF und 36,7 Vol.-% Cyclohexan. Bei einer Konzentration unterhalb von 63,3 Vol.-% THF wird das PMMA im LAC-Modus eluiert, d.h. nach steigender Molmasse. Enthält der Eluent dagegen mehr als 63,3 Vol.-% THF, so wird PMMA im SEC-Modus eluiert, d.h. nach fallender Molmasse. Am kritischen Punkt erscheint PMMA unabhängig von der Molmasse stets bei einem Retentionsvolumen von 4,9 ml. Das gepfropfte EPDM im Pfropfcopolymeren und nicht gepfropftes EPDM werden wegen ihrer niedrigeren Polarität im SEC-Modus eluiert.

Abb. 3.3 zeigt das chromatographische Verhalten der PMMA-Kalibrierstandards verschiedener Molmassen bei unterschiedlicher Zusammensetzung der mobilen Phase.

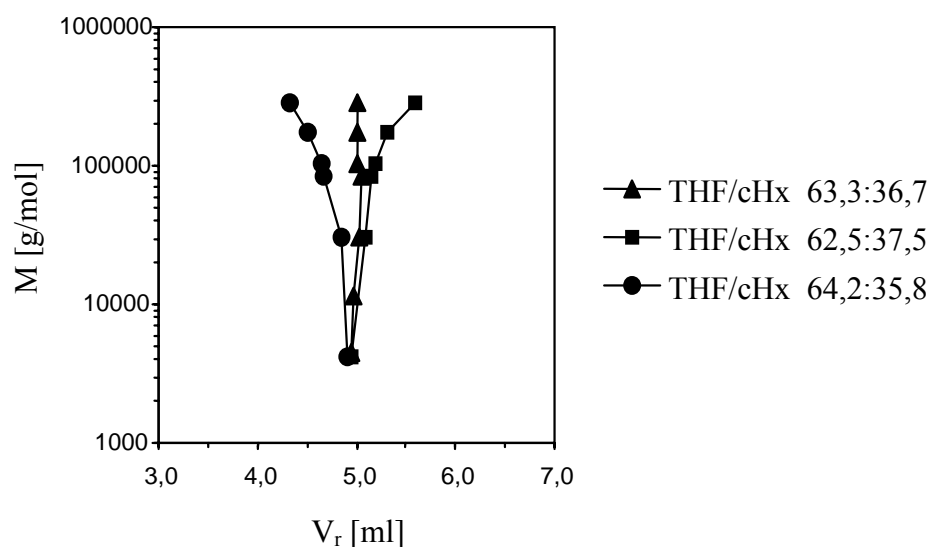


Abb. 3.3. Kritischer Punkt für PMMA. Stationäre Phase: Knauer Nucleosil 500+300 CN; Eluent: THF/Cyclohexan 63,3/36,7 (v/v); Flußrate: 1 ml/min; Detektion: ELSD.

Mit der Chromatographie am kritischen Punkt wird ein gut abgetrennter Peak für das PMMA erhalten und ein zweiter Peak, dessen Kurvenverlauf anzeigt, daß das Pfropf-

copolymere und das nicht gepfropfte EPDM im SEC-Modus coeluiert werden. Während die Verteilung der Methylmethacrylateinheiten über das Elutionsprofil im UV-Detektor sichtbar ist, liefert der ELSD ein Konzentrationsprofil. Deshalb wird, im Vergleich zum ELSD, ein UV-Signal für die PMMA-Komponenten bei der gewählten Wellenlänge von 239 nm erhalten, da hier das PMMA eine höhere UV-Aktivität aufweist. Im UV-Detektor wird jedoch der Anteil an PMMA am kritischen Punkt der Adsorption zusammen mit dem Lösemittelsignal des stark UV-aktiven Toluols, das bei der Aufarbeitung der Proben nicht vollständig entfernt wurde, bei 4,9 ml detektiert. Aus diesem Grund ist eine quantitative Auswertung für das Homopolymere nicht möglich. Die exemplarische chromatographische Auftrennung für zwei Pfropfrohpunkte wird in Abb. 3.4 gezeigt.

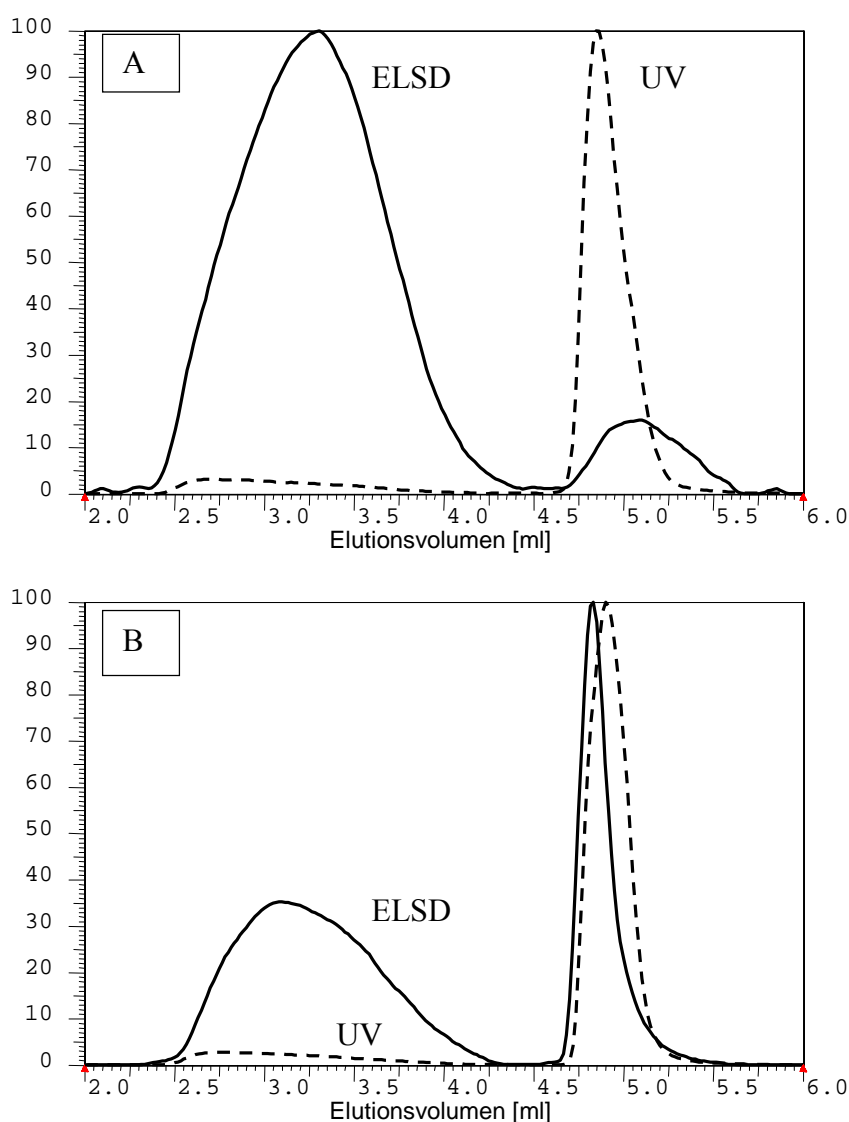


Abb. 3.4. LC-CC-Chromatogramme am kritischen Punkt der Adsorption für PMMA für die Pfropfrohpunkte (A) Nr. 1 und (B) Nr. 9; Detektion: — ELSD, - - - UV-Detektor bei 239 nm.

Die quantitative Bestimmung kann aber über eine entsprechende Kalibrierung des ELSD-Signals vorgenommen werden, da hier das Toluol mit dem Lösemittel vollständig verdampft wird. Aus den mit dem ELSD aufgenommen flächennormierten Chromatogrammen ist zu erkennen, daß für die Probe Nr. 9 nach 420 min eine deutliche Zunahme des Anteils an PMMA zu beobachten ist.

In der folgenden Darstellung (Abb. 3.5) wird die Überlagerung der Elutionsprofile von drei Pfropfrohprodukten am kritischen Punkt für PMMA nach verschiedenen Reaktionszeiten mit dem ELSD gezeigt. In den Chromatogrammen ist deutlich die relative Zunahme des Anteils an PMMA in der Gesamtprobe mit steigender Reaktionszeit zu erkennen. Ein Vergleich der Chromatogramme ergibt, daß die Reaktionsprodukte sehr ähnliche chemische Strukturen aufweisen. Nur die Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen Elutionspeaks ändern sich während der Reaktionszeit.

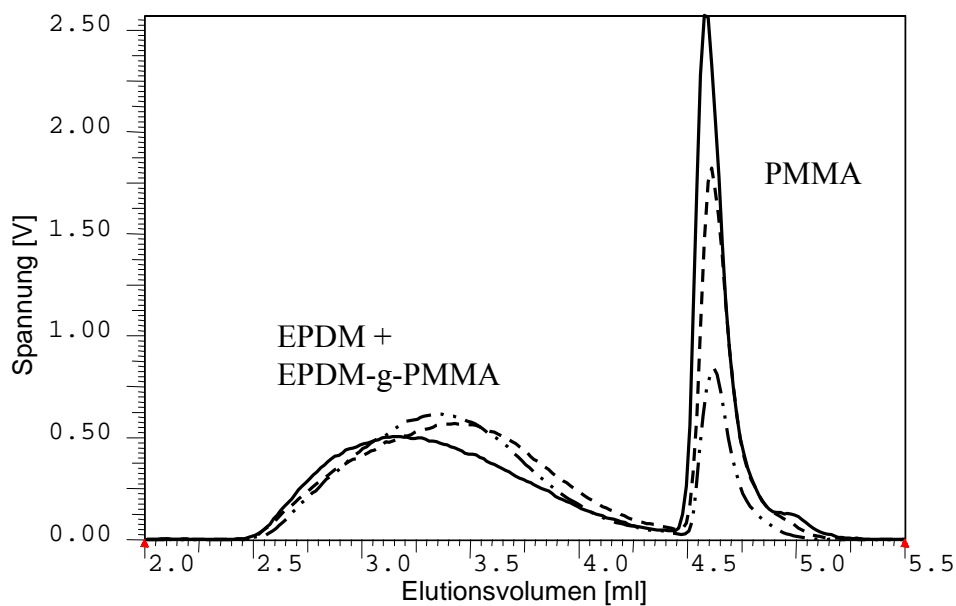


Abb. 3.5. LC-CC-Chromatogramme der Pfropfrohprodukte nach verschiedenen Reaktionszeiten, \_ \_ \_ Nr. 2 nach 150 min, - - - Nr. 5 nach 190 min und — Nr. 9 nach 420 min; Detektion: ELSD; stationäre Phase: Knauer Si-500+300 CN; Eluent: THF/cHx 63,3/36,7 (v/v); Flußrate: 1 ml/min.

Abb. 3.6 zeigt die Kalibrierung des ELSD-Signals auf der Basis einer Konzentrationsreihe mit einem PMMA-Standard (Molmasse im Peakmaximum  $M_p = 102.500$  g/mol) zur quantitativen Bestimmung der Massenanteile an PMMA-Homopolymerem in den Pfropfrohprodukten.

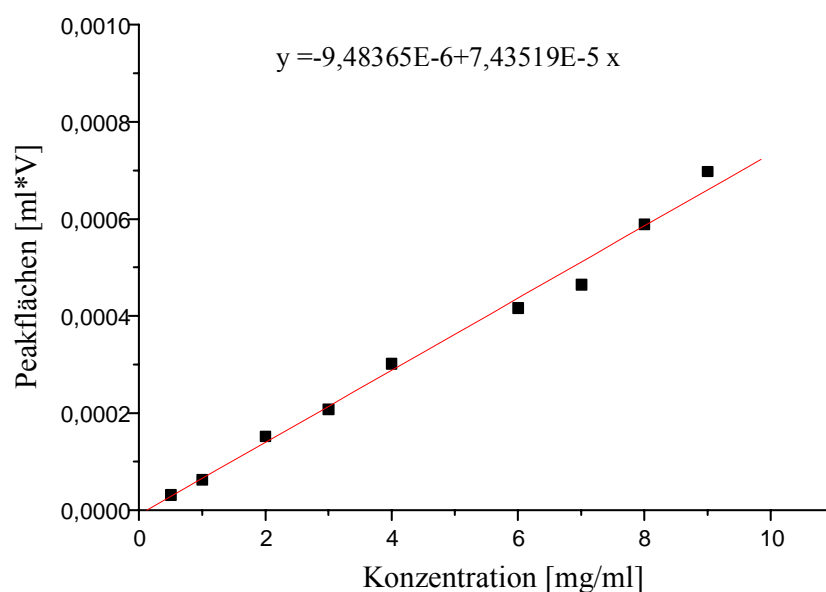


Abb. 3.6. Kalibriergerade zur Bestimmung des Massenanteils an PMMA-Homopolymerem mit Hilfe des ELSD.

Da Polymere mit unterschiedlicher Struktur im ELSD verschiedene Response-Faktoren besitzen, ist das Signal nicht direkt proportional zur Konzentration der Probe. Anhand der resultierenden Geradengleichung und über die Peakflächen in den Chromatogrammen können die Massenanteile an PMMA aber bestimmt werden (Tab. 3.2).

Tab. 3.2. Massenanteile von PMMA an der Gesamtprobe, ermittelt durch LC-CC.

Probe	Reaktionszeit [min]	Chromatographie am kritischen Punkt Anteil PMMA [Gew.-%]
1	100	11
2	150	20
3	170	21
4	180	22
5	190	23
6	200	22
7	255	27
8	360	28
9	420	32

Wie Tab. 3.2 zu entnehmen ist, erhöht sich der Massenanteil an PMMA mit zunehmender Reaktionsdauer. Zu Beginn der Reaktion wird nur ein Gehalt von 11 Gew.-% gefunden. Zum Ende der Polymerisation steigt der Anteil jedoch auf 32 Gew.-% an. Durch eine Kombination der LC-CC in der ersten Dimension mit der SEC in der zweiten Dimension zur 2D-Chromatographie wird nun versucht, eine vollständige Auftrennung aller Komponenten zu erreichen.

### **3.1.3 Kombination von Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption und Größenausschlußchromatographie**

Mit Hilfe der zweidimensionalen Flüssigchromatographie werden die Pfropfrohprodukte nach der chemischen Heterogenität und den Molmassen getrennt. In der ersten Dimension erfolgt die Trennung nach der chemischen Heterogenität. Die chromatographischen Bedingungen entsprechen dem kritischen Punkt der Adsorption für PMMA. Mittels SEC wird in der zweiten Dimension nach der Molmasse getrennt. Zur on-line-Kopplung in der zweidimensionalen Chromatographie über das Doppelschleifenverfahren ist eine Anpassung der Flußraten notwendig. Die für einen SEC-Lauf benötigte Zeit muß exakt mit der Zeit für das vollständige Befüllen einer Transferschleife übereinstimmen. Daher wird eine Flußrate von 20 µl/min in der ersten Dimension gewählt, um die Transferschleifen in 5 min mit genau 100 µl befüllen zu können. Für die zweite Dimension wird die Flußrate auf 2 ml/min erhöht, um eine Überlappung der Elutionsbereiche der aufeinanderfolgenden Fraktionen in der SEC zu verhindern. Zur Trennung wird eine Säule SDV linXL der Fa. PSS verwendet.

Abb. 3.7 zeigt den 2D-Konturplot des EPDM vor der Polymerisation sowie das Ergebnis der zweidimensionalen Trennung für die Proben Nr. 1 nach 100 min und Nr. 9 nach 420 min.

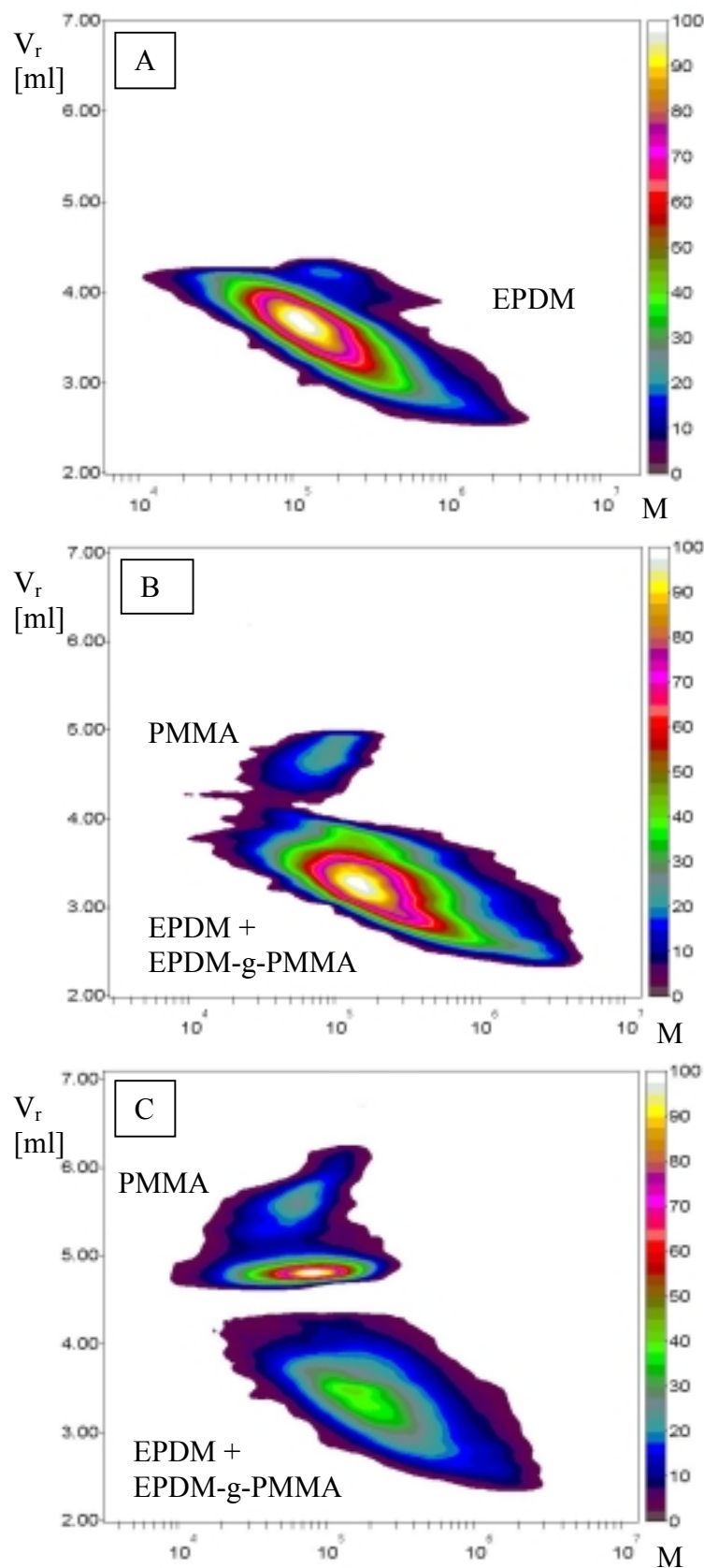


Abb. 3.7. 2D-Konturplot (A) des Edukts EPDM am kritischen Punkt der Adsorption für PMMA und der Pfropfrohpunkte (B) Nr. 1 nach 100 min und (C) Nr. 9 nach 420 min; 1. Dimension: LC-CC, 2. Dimension: SEC; Detektion: ELSD.

Der 2D-Konturplot des reinen EPDM ergibt für das Rückgratpolymere in der ersten Dimension ein kleines Retentionsvolumen, da entsprechend dem Trennmodus in der LC-CC die Elution im SEC-Modus erfolgt. Dementsprechend wird in der zweiten Dimension entlang der M-Achse eine große Molmasse bestimmt. Für die Pfcoprodukte ist aus den Elutionsbereichen in der ersten Dimension deutlich die chromatographische Trennung von PMMA und dem Pfcopolymere sowie dem nicht gepfropften EPDM zu erkennen. Das PMMA wird bei einem Retentionsvolumen von 4,9 ml in der ersten Dimension eluiert. Dieses Ergebnis stimmt mit den Untersuchungen am kritischen Punkt der Adsorption überein.

Für das breite Elutionsprofil des PMMA in der LC-CC wird eine leicht positive Steigung erhalten. Diese Neigung des Elutionsprofils resultiert aus der Verteilung der längeren PMMA-Pfcopäste. Da diese mit der stationären Phase in Wechselwirkung treten, werden die Pfcopäste mit höheren Molmassen zu größeren Retentionsvolumina verschoben und daher leicht im Adsorptionsmodus eluiert.

Das ist der Fall, wenn die Zusammensetzung der mobilen Phase nicht mehr exakt dem kritischen Punkt der Adsorption entspricht. Die Abweichungen vom kritischen Punkt der Adsorption für PMMA sind deutlich für die Proben Nr. 1 und Nr. 9 zu erkennen. Für die Probe Nr. 9 mit einem Massenanteil von 40 Gew.-% PMMA wird ein bimodaler Elutionsbereich beobachtet. Neben dem schmalen Elutionsbereich am kritischen Punkt der Adsorption wird entlang der Ordinate ein weiteres breites Elutionsband sichtbar, das zu höheren Retentionsvolumina verschoben ist. In diesem Bereich erfolgt die Elution des PMMA in der ersten Dimension nicht mehr unabhängig von der Molmasse, sondern die längeren PMMA-Pfcopäste werden bei höheren Retentionsvolumina eluiert. Die unterschiedlichen Molmassen der Komponenten aus dem Konturplot lassen sich zusätzlich anhand der Farbkodierung ablesen, da diese ein Maß für die Konzentrationsverhältnisse darstellt.

Im Elutionsbereich von 2,5 bis 4 ml wird das Pfcopolymere eluiert. Entgegen den Erwartungen findet aber keine ausreichende Auftrennung zwischen EPDM und dem Pfcopolymere statt. Zwar enthält die Probe Nr. 1 im Vergleich mit dem Konturplot des EPDM vor Reaktionsbeginn einen hochmolekularen Anteil, eine Identifizierung der einzelnen Komponenten ist jedoch nicht möglich. Offensichtlich ist der Molmassenunterschied zwischen der Pfcopgrundlage EPDM und dem Pfcopolymere nicht groß genug für die begrenzte Trennleistung der SEC. In Abhängigkeit von der Molmassenverteilung ist das Elutionsprofil entlang der Molmassenachse breit verteilt. Das

zeigt sich auch in der höheren Polydispersität  $P$  ( $P = M_w/M_n$ ), die bei der Auswertung der Konturplots erhalten wird (Tab. 3.3).

Die Betrachtung der Elutionsprofile zwischen PMMA, Pfropfcopolymerem und EPDM zeigt, daß der Elutionsbereich der Pfropfgrundlage und des Copolymeren eine leicht negative Steigung aufweist. Da die Elution im SEC-Modus erfolgt, werden die kürzeren EPDM-Ketten des Rückgratpolymeren und des Pfropfcopolymeren in der ersten Dimension später eluiert als die längeren Polymerketten. Es ist ersichtlich, daß die Rückgratpolymeren mit längeren Pfropfästen eine höhere Gesamtmolmasse haben und auf der Abszisse weiter rechts zu finden sind.

In Tab. 3.3 sind die ermittelten Molmassen für die Rohprodukte Nr. 1 nach 100 min und Nr. 9 nach 420 min sowie für das EPDM auf der Basis einer Kalibrierung mit engverteilten PMMA-Standards zusammengestellt.

Tab. 3.3. Mittlere Molmassen und Anteile der Komponenten in den Proben Nr. 1 nach 100 min und Nr. 9 nach 420 min im Vergleich mit dem EPDM.

Probe	Reaktionszeit [min]	Elutionsbereich	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$P = M_w/M_n$	Anteil [Gew.-%]
EPDM	Edukt	EPDM	118.000	272.700	2,3	100
1	100	EPDM + EPDM-g-PMMA	125.100	335.700	2,7	90
		PMMA	57.200	71.100	1,2	10
Gesamt			97.800	267.800	2,7	100
9	420	EPDM + EPDM-g-PMMA	189.100	438.800	2,3	60
		PMMA	52.100	89.900	1,7	40
Gesamt			87.100	296.600	3,4	100

Die mittlere Molmasse des PMMA bleibt während der Reaktion annähernd konstant. Für den Elutionsbereich des Pfropfcopolymeren und des Rückgratpolymeren ist eine Zunahme der gewichtsmittleren Molmasse zu erkennen.

Ein Gegenüberstellung der Werte aus Tab. 3.3 und der Werte aus Tab. 3.1 in Abschnitt 3.1.1 zeigt, daß für die mittleren Molekulargewichte mit der 2D-Chromatographie etwas höhere Werte gefunden werden. Eine mögliche Erklärung für diese Differenz liegt in der Verwendung von unterschiedlichen Detektionsarten. In der 2D-Chromatographie wird zur Detektion der ELSD verwendet, der die Homopolymeren mit verschiedenem Response detektiert. Der Response des ELSD wird von der Konzentration sowie von



der Masse der Probe beeinflusst. Für die SEC wird ein RI-Detektor verwendet, dessen Signal nur von der Konzentration des Polymeren abhängig ist.

Ein Vergleich der Polydispersitäten aus der konventionellen SEC-Messung mit denen aus der Auswertung der 2D-Chromatographie ergibt eine gute Übereinstimmung, da auch hier Polydispersitäten von 2,7 bzw. 3,1 für die Proben Nr. 1 und Nr. 9 berechnet werden. Die Trennleistung der SEC kann methodenbedingt nicht wesentlich gesteigert werden. Daher wird zur Lösung des Trennproblems im weiteren Verlauf der Arbeit eine Modifizierung der chromatographischen Methode in der ersten Dimension vorgenommen.

#### **3.1.4 Gradientenchromatographie**

Die Untersuchungen mit der LC-CC zeigen, daß eine Trennung zwischen dem Ppropfcopolymeren und dem Rückgratpolymeren nicht möglich ist. Neben der isokratischen Elutionsmethode, bei der die Zusammensetzung der mobilen Phase während des gesamten chromatographischen Laufs konstant bleibt, bietet die Methode der Gradientenelution viele Möglichkeiten für eine selektive Trennung. Daher wird nun anstelle der Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption die Gradienten-HPLC eingesetzt, mit der es möglich ist, nach der Polarität der Komponenten zu trennen. Die Änderung der Zusammensetzung der mobilen Phase während eines chromatographischen Laufs kann entweder stufenweise oder kontinuierlich erfolgen. Auf diese Weise kann man die Lösekraft des Eluenten dem Löslichkeitsverhalten der Komponenten anzupassen.

In der vorliegenden Arbeit wird zur Gradientenelution ein von Augenstein et al. [65] angewandter linearer Gradient aus iso-Octan und THF zur Trennung der Ppropfrohprodukte modifiziert. Verwendet wird eine Säulenkombination aus einer Knauer Nucleosil-500 CN und eine Knauer Nucleosil-300 CN. Auf der polaren stationären Phase sollte somit das unpolare EPDM deutlich vor dem polaren PMMA eluiert werden. Für das Ppropfcopolymere wird dann in Abhängigkeit von seiner chemischen Zusammensetzung ein Elutionsvolumen erhalten, das zwischen den Komponenten EPDM und PMMA liegt. Als Eluent wird eine Kombination aus iso-Octan und THF ausgewählt. THF ist sowohl für EPDM als auch für PMMA ein thermodynamisch gutes Lösemittel. PMMA ist im Gegensatz zum EPDM nicht in iso-Octan löslich. Die Trennung in der Gradienten-HPLC wird durch Fällungs- oder Adsorptions-Desorptions-Mechanismen bestimmt. Dieser Mechanismus hängt von den Lösungseigenschaften des Polymeren im Eluenten ab.

Der Gradient wird mit einer Zusammensetzung der mobilen Phase gestartet, in der die Proben auf der stationären Phase retardiert werden. Die Proben werden in dem thermodynamisch guten Lösemittel THF gelöst. Von dieser Lösung werden 55  $\mu\text{l}$  in den Eluenten iso-Octan/THF 99:1 (v/v) injiziert, einem thermodynamisch schlechten Lösemittel für PMMA. Unter diesen Bedingungen werden das PMMA und das Copolymere am Anfang der Säule ausgefällt und blieben auf der stationären Phase zurück. Das EPDM wird vollständig in einem Peak eluiert. Durch kontinuierliche Zugabe von THF im Eluenten können die ausgefällten Polymerfraktionen schrittweise wieder in Lösung gebracht werden. Im nächsten Schritt erfolgt die Trennung von Pfropfcopolymerem und PMMA. Dieser Löslichkeitspunkt hängt von der Molmasse und der chemischen Zusammensetzung der Moleküle ab. Die Trennung der gelösten Moleküle wird durch die intermolekularen Wechselwirkungen mit den polaren Gruppen der stationären Phase bestimmt; sie erfolgt nach steigendem PMMA-Gehalt. Abb. 3.8 zeigt den linearen Gradientenverlauf zur Separation der einzelnen Komponenten. Die Zusammensetzung der mobilen Phase wird kontinuierlich von 1 Vol.-% THF auf 100 Vol.-% THF verändert. Mit diesem Gradienten kann jedoch nicht das gewünschte Ergebnis erhalten werden, da unter diesen Bedingungen keine Separierung der Elutionsbereiche zwischen den Produkten EPDM-g-PMMA und PMMA möglich ist (Abb. 3.9).

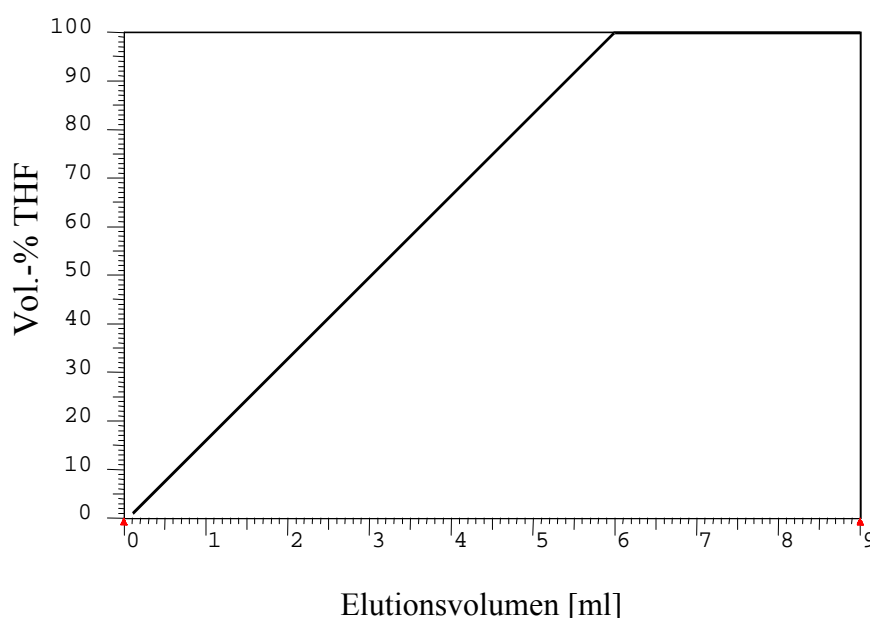


Abb. 3.8. Gradientenverlauf des Eluenten: iso-Octan/THF (v/v); Start 99:1, 6 min linear auf 100 Vol.-% THF; Flußrate 1 ml/min.

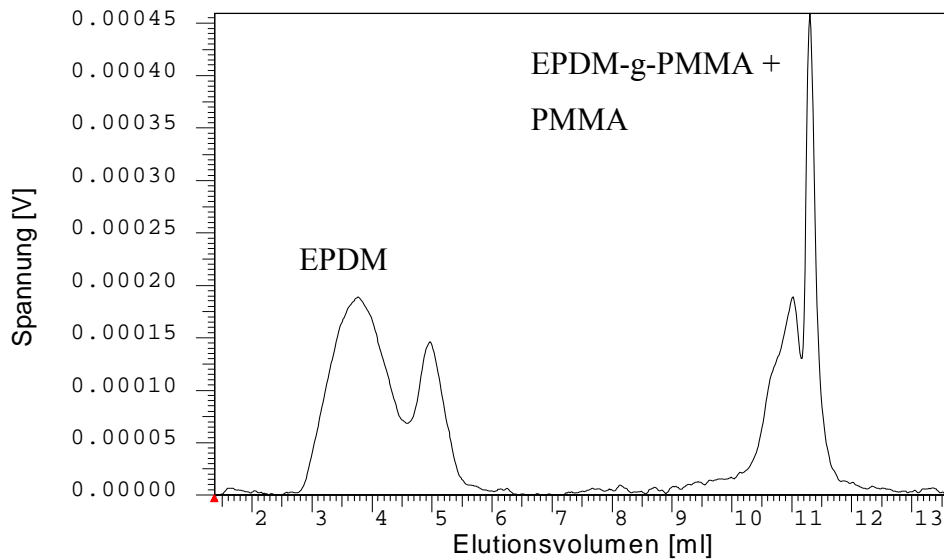


Abb. 3.9. Chromatogramm des Pfropfroproduktes Nr. 2 aus der Gradienten-HPLC; Detektion: ELSD.

Aus diesem Grunde ist es erforderlich, einen Gradienten zu entwickeln, der durch stufenweise Elution die selektive Trennung der Reaktionsprodukte erlaubt. Der Verlauf der Gradientenelution zur Trennung der Komponenten EPDM/EPDM-g-PMMA/PMMA ist in Abb. 3.10 dargestellt.

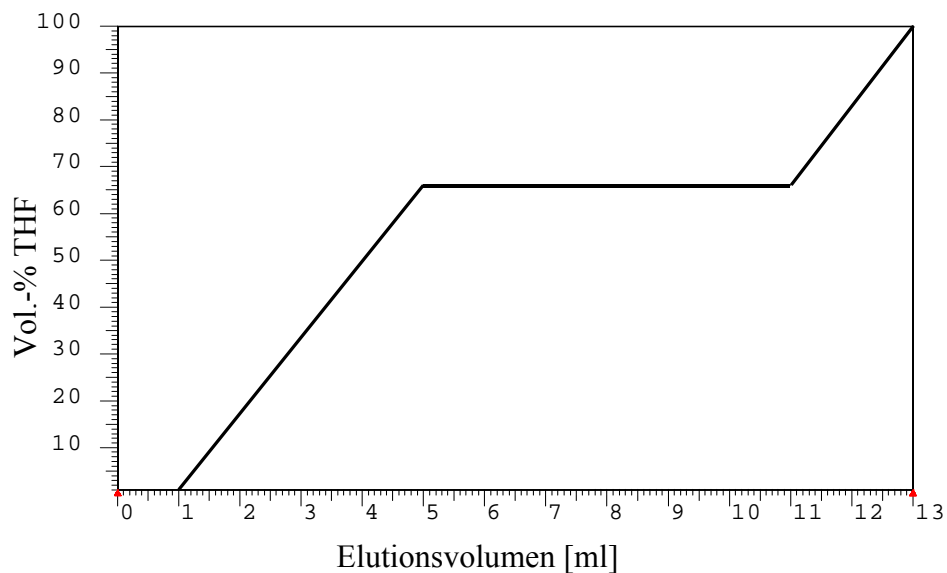


Abb. 3.10. Gradientenverlauf des Eluenten: iso-Octan/THF (v/v); 1 min 99:1, 4 min linear auf 66 Vol.-% THF, 6 min 66 Vol.-% THF, 2 min linear auf 100 Vol.-% THF; Flußrate: 1 ml/min.

Nach 1 min isokratischer Elution mit der mobilen Phase iso-Octan/THF 99:1 (v/v) wird der Gehalt an THF innerhalb von 4 min linear auf 66 Vol.-% erhöht. Unter diesen Bedingungen wird das Pfropfcopolymere von der stationären Phase eluiert. Nach weiteren 6 min wird die Zusammensetzung auf 100 Vol.-% THF linear verändert und PMMA eluiert. Am Schluß werden die Ausgangsbedingungen wieder hergestellt.

In Abb. 3.11 sind die Chromatogramme von drei Pfropfroprodukten nach verschiedenen Reaktionszeiten unter diesen Gradientenbedingungen dargestellt.

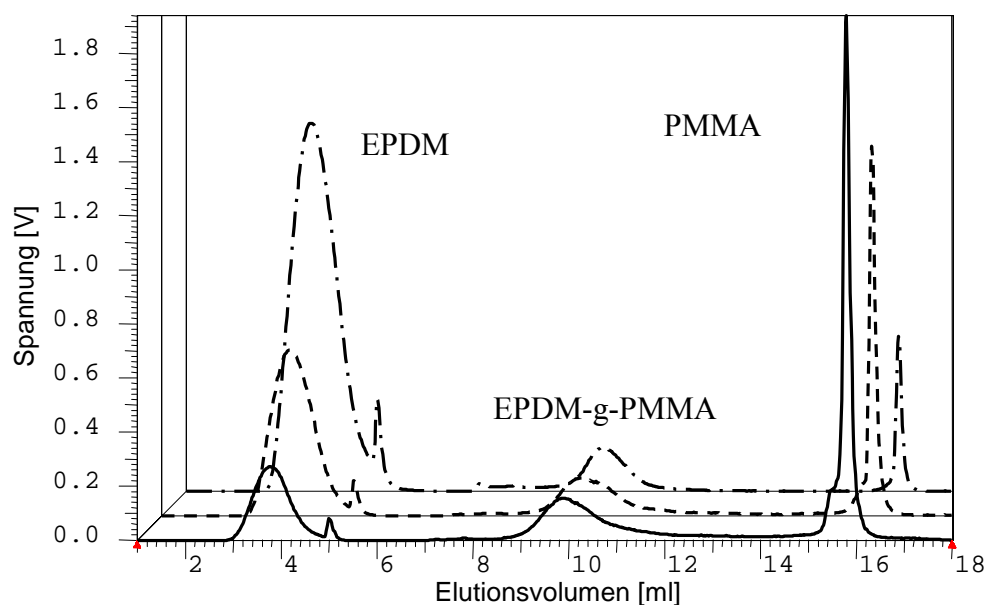


Abb. 3.11. Gradienten-HPLC der Pfropfroprodukte nach verschiedenen Reaktionszeiten; \_ \_ \_ Nr. 2, - - - Nr. 6, — Nr. 9; Detektion: ELSD.

Mit Hilfe einer stufenweise veränderten Gradientenelution (Abb. 3.10) gelingt es, drei vollständig getrennte Bereiche der Komponenten EPDM, Pfropfcopolymeren und PMMA-Homopolymeren zu erhalten. Deutlich erkennbar ist der Rückgang des Anteils an Rückgratpolymeren und die erwartete Zunahme des PMMA-Gehaltes während der Reaktion. Für die Pfropfcopolymeren werden ähnliche Chromatogramme erhalten. Diese Tatsache deutet auf einheitliche chemische Strukturen hin. Das nicht gepfropfte EPDM wird vor dem Lösemittelpeak bei 5 ml im SEC-Modus eluiert. Da die Proben in 100 Vol.-% THF gelöst werden und die Injektion in 99 Vol.-% iso-Octan erfolgt, wird zur Elutionszeit des Lösemittelpeaks nach 5 ml die Änderung der Zusammensetzung der mobilen Phase als Signal im ELSD detektiert. Diese ist als Schulter im Konzentrationssignal des EPDM sichtbar.

Mit Hilfe der Gradiententrennung ist es nun möglich, die Massenanteile der Komponenten EPDM und PMMA mittels einer entsprechenden Massenkalisierung des ELSD zu bestimmen. Diese Kalibrierung muß für jede Komponente einzeln durchgeführt werden, da, wie aus Abb. 3.12 zu erkennen ist, sich der Detektor-Response im ELSD für EPDM und PMMA deutlich voneinander unterscheidet.

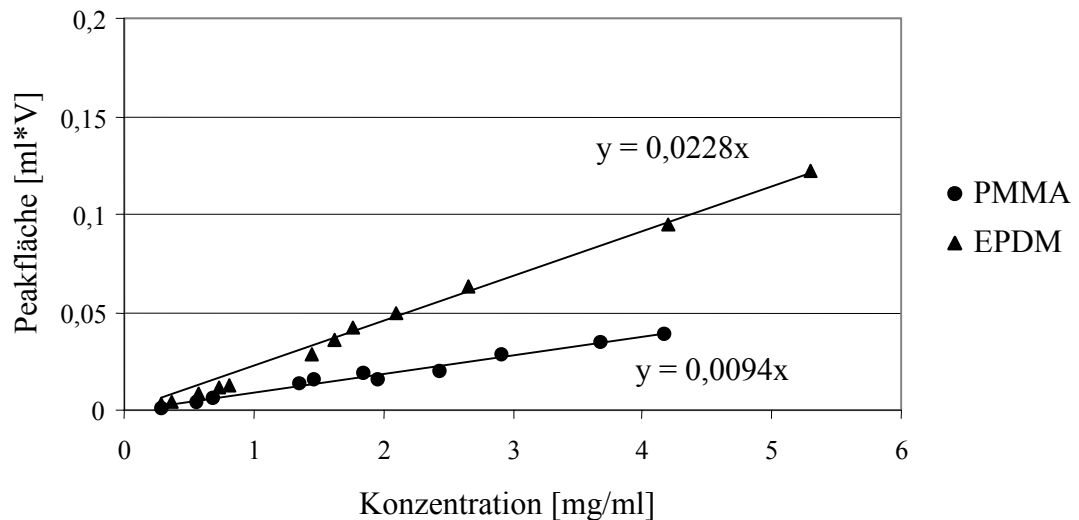


Abb. 3.12. Kalibrierung des ELSD zur Bestimmung der Massenanteile an EPDM und PMMA (Erläuterung im Text).

Anhand der Peakflächenauswertung der Konzentrationsprofile können die Anteile an ungepfropften EPDM-Terpolymeren und PMMA-Homopolymeren nach verschiedenen Reaktionszeiten bestimmt werden (Tab. 3.4).

Tab. 3.4. Massenanteile der Komponenten im Pfpfropfprodukt, bestimmt durch Gradientenchromatographie.

Probe	Reaktionszeit [min]	Anteil EPDM [Gew.-%]	Anteil Pfpfropfcopolymer [Gew.-%]	Anteil PMMA [Gew.-%]
1	100	54	36	10
2	150	40	34	26
3	170	34	42	24
4	180	23	54	23
5	190	17	60	23
6	200	26	47	27
7	255	20	49	31
8	360	12	51	37
9	420	10	49	41

Da der Gesamtgewichtsanteil aller Komponenten in jedem Pfropfrohprodukt 100 Gew.-% beträgt, können die Anteile für die Pfropfcopolymeren aus der Differenz bestimmt werden.

Im Laufe der Polymerisation nimmt der Anteil des Rückgratpolymeren EPDM bis auf 10 Gew.-% ab. Dagegen steigt der Massenanteil des PMMA auf 41 Gew.-% an. Für das Copolymere wird ebenfalls zunächst eine Zunahme der Massenanteile im Verlauf der Reaktion beobachtet. Danach erfolgt jedoch die Änderung der Massenanteile nicht kontinuierlich. Insbesondere bei den Proben Nr. 4 und Nr. 5 wird ein höherer Anteil an Copolymerem gefunden als bei den darauffolgenden Proben Nr. 6 bis 9. Eine Erklärung für diese Abweichungen könnte die teilweise Vernetzung der Proben sein, da beim Lösen der Proben in THF kleine, nicht lösliche Gelpartikel im Lösemittel gefunden wurden. Der Anteil an vernetztem EPDM wird im Filter zurückgehalten und nicht injiziert. Folglich werden höhermolekulare Anteile mit dem ELSD nicht detektiert, so daß aus den kleineren Elutionsflächen geringere Massenanteile berechnet werden.

Zum Vergleich werden die Ergebnisse für das PMMA aus der Chromatographie am kritischen Punkt und der Gradientenchromatographie graphisch mit den Werten aus einer Extraktion in Abb. 3.13 dargestellt. Die Extraktion des PMMA aus dem Pfropfrohprodukt erfolgt mit einem Lösemittelgemisch aus Aceton/Ethanol 3:4 (v/v).

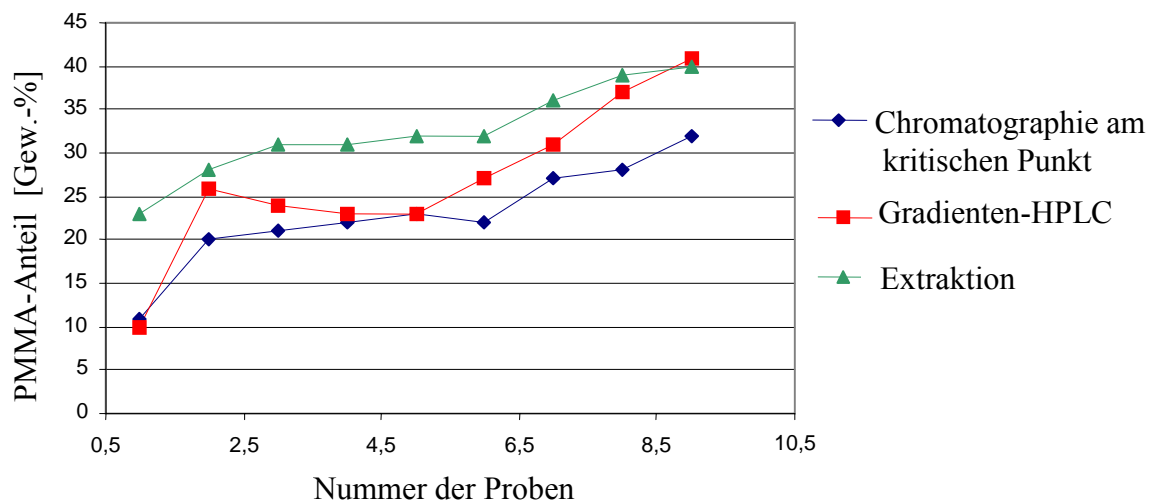


Abb. 3.13. Bestimmung der Massenanteile an PMMA durch ◆ Chromatographie am kritischen Punkt, ■ Gradientenchromatographie sowie durch ▲ Extraktion.

Die aus der chromatographischen Trennung und durch Extraktion bestimmten Meßdaten zeigen in der graphischen Darstellung einen ähnlichen Verlauf, wobei aus den extrahierten Proben allerdings höhere Massenanteile ermittelt werden. Dies ist damit zu begründen, daß bei der Extraktion nicht nur PMMA extrahiert wurde, sondern auch Anteile des Pfropfcopolymeren. Für die Chromatographie am kritischen Punkt werden im Vergleich sogar die niedrigsten Meßwerte erhalten. Das ist dann der Fall, wenn lange PMMA-Pfropfäste unter den kritischen Bedingungen nicht vollständig von der Säule eluiert, sondern partiell auf der stationären Phase absorbiert werden. In Tab. 3.5 sind die in Abb. 3.13 graphisch aufgetragenen Meßdaten nach verschiedenen Reaktionszeiten zusammengefaßt.

Tab. 3.5. Vergleich der Gewichtsanteile für PMMA aus der Chromatographie am kritischen Punkt sowie nach Gradiententrennung und Extraktion.

Probe	Reaktionszeit [min]	Chromatographie am kritischen Punkt Anteil PMMA [Gew.-%]	Gradient Anteil PMMA [Gew.-%]	Extraktion Anteil PMMA [Gew.-%]
1	100	11	10	23
2	150	20	24	28
3	170	21	24	31
4	180	22	23	31
5	190	23	23	32
6	200	22	27	32
7	255	27	31	36
8	360	28	37	39
9	420	32	41	40

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß die größte Abweichung zwischen Gradientenchromatographie und Extraktion bei der Probe Nr. 1 zu finden ist. Hier liegt die Differenz in den Massenanteilen bei 13 Gew.-%. Für die Meßreihen der Proben Nr. 6 bis Nr. 9 werden Abweichungen bis zu 5 Gew.-% gefunden. Der Vergleich der Chromatographie am kritischen Punkt mit der Gradienten-HPLC zeigt, daß in der ersten Hälfte der Proben Nr. 1 bis Nr. 5 bessere Übereinstimmungen gefunden werden als in der zweiten Hälfte der Meßreihe mit Abweichungen bis zu 9 Gew.-%. Diese Abweichungen sind auf die oben diskutierte unvollständige Elution der längeren PMMA-Pfropfäste am kritischen Punkt zurückzuführen.

### 3.1.5 2D-Flüssigchromatographie

Zur weiteren Untersuchung der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Molmassenverteilung wird die Gradientenchromatographie mit der SEC kombiniert [95]. Für die zweidimensionale Trennung werden die experimentellen Bedingungen etwas verändert. Als stationäre Phase für die Gradienten-HPLC wird ein cyanomodifiziertes Kieselgel der Fa. Phenomenex benutzt, um die Elutionszeit der Proben bei einer Flußrate von 100 µl/min in der ersten Dimension zu verkürzen. Der entsprechende Gradient wird so verändert, daß die Pffropfcopolymeren bei einer Zusammensetzung des Eluenten iso-Octan/THF 29:71 (v/v) von der stationären Phase eluiert werden. In der zweiten Dimension wird eine Linearsäule PSS SDV linXL zum Auftrennen nach der Molmasse verwendet. Abb. 3.14 zeigt die Ergebnisse der 2D-Chromatographie für die Pffropfrohprodukte Nr. 2 nach 150 min und Nr. 8 nach 360 min Reaktionszeit.

Um eine Überlappung der Elutionsbereiche der Fraktionen aus der ersten Dimension zu verhindern, wird ein Zeitintervall von jeweils 2,5 min zum vollständigen Befüllen der Transferschleifen mit einem Volumen von 200 µl gewählt. Die Messungen in der zweiten Dimension erfolgen mit THF bei einer Flußrate von 4 ml/min.

In Übereinstimmung mit der eindimensionalen Trennung in der Gradienten-HPLC werden für die Proben entlang der Ordinate drei eindeutig voneinander getrennte Elutionsbereiche im Konturplot erhalten. Die Reihenfolge der Auftrennung in Achsenrichtung ist: nicht gepffropftes EPDM, Pffropfcopolymeres EPDM-g-PMMA und PMMA-Homopolymeres.

Die 2D-Konturplots zeigen, daß im Laufe der Reaktion die Intensität des Elutionsbereiches von EPDM abnimmt. Für die Molmassenverteilung der Pffropfcopolymeren wird sowohl für die Probe Nr. 2 als auch für die Probe Nr. 8 ein breiter Elutionsbereich erhalten. Die Breite des Elutionsprofils nimmt mit steigender Polydispersität zu. Interessant ist die Beobachtung, daß die Elutionsbereiche im Konturplot parallel zur Molmassenachse verlaufen. Dieser Effekt deutet darauf hin, daß es sich hier um eine weitgehend molmassenunabhängige Trennung handelt. Die Gradienten-HPLC ist unter den gewählten Anfangsbedingungen, wie in Abschnitt 3.1.4 diskutiert, mit einer Fällung des PMMA auf der stationären Phase verbunden. Durch das schrittweise Verbessern der thermodynamischen Qualität der mobilen Phase gehen die Polymermoleküle nach steigender Polarität wieder in Lösung und werden eluiert. In diesem Fall erfolgt das Lösen der Moleküle im Eluenten sehr schnell.



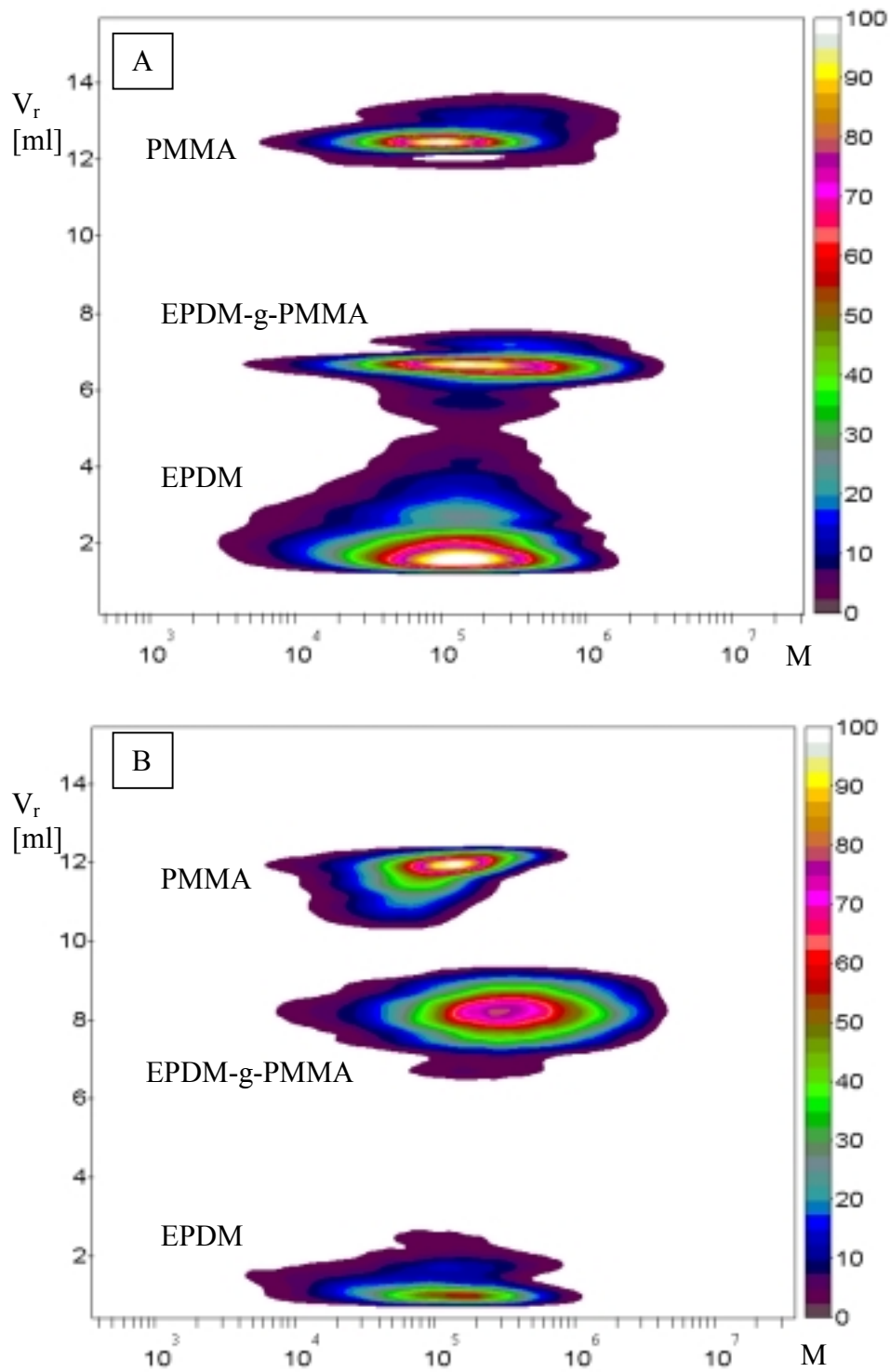


Abb. 3.14. 2D-Konturplot der Pfropfroheprodukte (A) Nr. 2 nach 150 min und (B) Nr. 8 nach 360 min; 1. Dimension: Gradienten-HPLC, 2. Dimension: SEC; Detektion: ELSD.

Weil der Gradient sehr „steil“ verläuft, reicht die benötigte Zeit nicht zum Einstellen eines Verteilungsgleichgewichtes der gelösten Moleküle zwischen mobiler Phase und

stationärer Phase aus. Den Makromolekülen bleibt nicht genügend Zeit für adsorptive Wechselwirkungen mit der stationären Phase, so daß die PMMA-haltigen Polymermoleküle unabhängig von der Molmasse und Pfropfastlänge annähernd gleichzeitig wieder in Lösung gehen und sich mit dem Eluentenstrom weiterbewegen. Dadurch erfolgt eine scheinbare molmassenunabhängige Elution der Komponenten.

Im Hinblick auf das Retentionsvolumen für den Bereich des Pfropfcopolymeren wird für die Probe Nr. 8 die Elution in der ersten Dimension später registriert. Das ist so zu erklären, daß die Anzahl und die Länge der gepfropften PMMA-Pfropfäste im Pfropfcopolymeren zugenommen hat und die damit verbundene Löslichkeit des Copolymeren erst bei höherem Gehalt an THF einsetzt. Deshalb handelt es sich hier bei der Trennung weniger um Adsorptionseffekte, sondern viel mehr um Fällungsphänomene, die für die parallelen Elutionsbereiche verantwortlich sind, da die Adsorptionseffekte unter diesen chromatographischen Bedingungen einfach "überfahren" werden. In Tab. 3.6 werden die erhaltenen Molmassen mit den entsprechenden Polydispersitäten  $P$  und Massenanteilen aus der 2D-Chromatographie zusammengestellt. Ergänzend werden in der Tabelle die Daten der Probe Nr. 6 aufgeführt. Die Kalibrierung der Molmassen erfolgt auf Basis von engverteilten PMMA-Standards.

Tab. 3.6. Massenanteile der Komponenten im Pfropfcopolymeren und deren mittlere Molmassen, bestimmt durch 2D-Chromatographie.

Probe	Elutionsbereich	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$P = M_w/M_n$	Anteil [Gew.-%]
2	EPDM	57.600	190.400	3,3	51
	EPDM-g-PMMA	103.600	368.500	3,6	29
	PMMA	55.900	118.500	2,1	20
	Gesamt	63.200	245.700	3,9	100
6	EPDM	51.500	169.900	3,3	26
	EPDM-g-PMMA	122.300	528.100	4,3	54
	PMMA	65.800	128.400	1,9	20
	Gesamt	73.500	360.800	4,9	100
8	EPDM	51.000	159.300	3,1	19
	EPDM-g-PMMA	160.900	567.900	3,5	55
	PMMA	81.100	134.600	1,7	26
	Gesamt	84.800	367.100	4,3	100

Mit fortlaufender Reaktionszeit nimmt die gewichtsmittlere Molmasse des EPDM ab, da zu Beginn der Reaktion bevorzugt die längeren Rückgratpolymerketten gepfropft werden. Für das PMMA und für die Copolymeren wird eine Zunahme der Molmassen

gefunden. Beim Betrachten der 2D-Konturplots wird deutlich, daß die Pfpfocopolymeren im Vergleich zum EPDM zwar zu höheren Molmassen verschoben sind, aber eine Trennung zwischen EPDM und Copolymeren mittels SEC nicht möglich ist.

Übereinstimmend werden aus den berechneten Daten der SEC (Tab. 3.1, Abschnitt 3.1.1) und der zweidimensionalen Chromatographie hohe Polydispersitäten für die Elutionsbereiche der Pfpfocopolymeren und des EPDM gefunden. Ein Vergleich der Ergebnisse für die Proben Nr. 6 und Nr. 8 aus der zweidimensionalen Chromatographie mit den Ergebnissen aus der konventionellen Kalibrierung in der SEC zeigt, daß aus den Konturplots höhere gewichtsmittlere Molmassen resultieren. Zum einem liegt die Ursache in den unterschiedlichen Detektionsarten, da für EPDM und PMMA in THF mit dem RI-Detektor eine andere Steigung der Geraden (EPDM  $a = 0.055$ , PMMA  $a = 0.056$ ) erhalten wird als mit dem ELSD-Detektor (EPDM  $a = 0.023$ , PMMA  $a = 0.009$ ). Im RI verhalten sich die Komponenten isorefraktiv (Abb. 3.2, Abschnitt 3.1.1). Zum anderen erfolgt die SEC-Messung mit einer Kombination aus drei Linearsäulen unterschiedlicher Porengröße. Zum Verkürzen der Retentionszeiten wird für die zweidimensionale Chromatographie in der zweiten Dimension eine Linearsäule für den gesamten Molmassenbereich ausgewählt.

Bisher werden in der Kunststoffanalytik nur Verfahren der Wechselwirkungschromatographie angewendet, die eine Trennung der Pfpfrohprodukte durch isokratische Elutionsmethoden oder lineare Gradientenchromatographie gestatten. Mit diesen Elutionsmethoden ist jedoch keine selektive Trennung von komplexen Produkten möglich. Durch Verwenden der Gradienten-HPLC in der ersten Dimension und der SEC in der zweiten Dimension ist es dagegen möglich, die zuvor nicht zugänglichen Molmassen der Pfpfocopolymeren und des nicht gepfpften Rückgratpolymeren zu berechnen. Außerdem können auch Aussagen zu den Massenanteilen der gebildeten Copolymeren gemacht werden.

### 3.1.6 IR-Spektroskopie zur Bestimmung der Umsatzparameter

Der Verlauf einer radikalischen Reaktion kann entweder durch die Pfpfparameter oder durch den Umsatzparameter  $\pi$  charakterisiert werden. Für den Umsatzparameter  $\pi$  gilt folgende Definition (Gl. 3.7):

$$\pi = \frac{m_{gMMA} + m_{hPMMA}}{m_{gEPDM} + m_{hEPDM}} \quad \text{Gl. 3.7}$$

Der Umsatzparameter beschreibt das Verhältnis der Gesamtmasse des polymerisierten Monomeren PMMA  $m_{gMMA} + m_{hPMMA}$  zur Gesamtmasse des eingesetzten Rückgratpolymeren  $m_{gEPDM} + m_{hEPDM}$ . Aus der Extraktion werden mit Hilfe einer Zeit-Umsatz-Kurve die Umsatzparameter für die Gesamtmasse an polymerisiertem MMA bestimmt [96]. Da einige Pfcoprodukte mit Hilfe der Extraktion nur schwer vollständig zu reinigen sind, weil mit den eingesetzten Extraktionsmitteln keine vollständige Trennung der Komponenten erfolgt, werden aus der Extraktion nur Näherungswerte erhalten.

Mit der IR-Spektroskopie wird dieses Problem der Probentrennung umgangen, so daß bessere Meßdaten erhalten werden. Die IR-Spektroskopie erlaubt es außerdem, den Verlauf einer Umsetzung zu verfolgen. Die Auswertung der Bandenhöhen für EPDM und PMMA und deren Verhältnis zueinander in den einzelnen Peaks liefert eine direkte Aussage über die Zusammensetzung der Mischung.

Zum Berechnen des Umsatzparameters für PMMA ist eine Kalibrierung des IR-Spektrometers notwendig. Hierzu werden Mischungen der Homopolymeren mit unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt. Diese Mischungen werden als Polymerfilme auf KBr-Presslingen mit dem Spektrometer vermessen, die durch Verdunsten des Lösemittels THF erhalten werden. In Abb. 3.15 ist die resultierende Kalibrierkurve dargestellt.

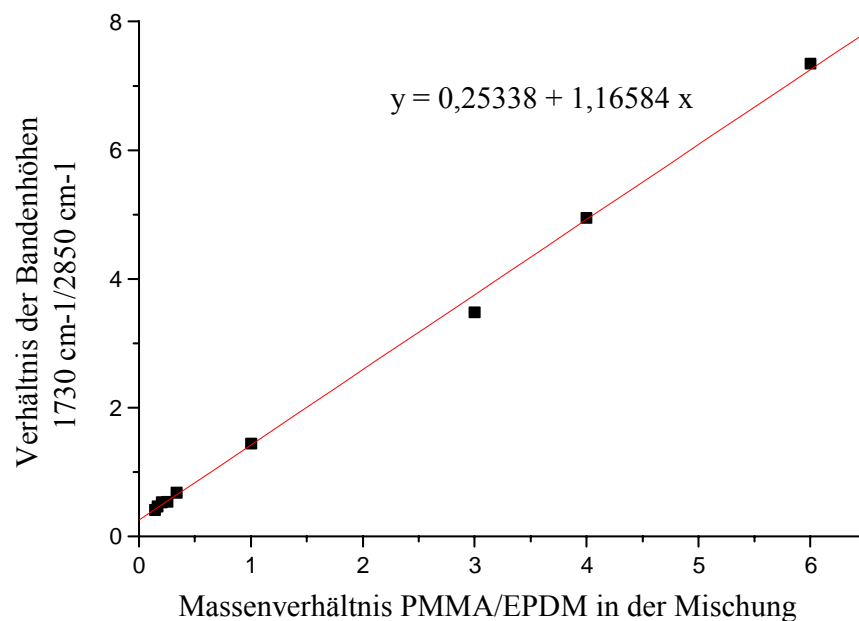


Abb. 3.15. Höhenverhältnis der PMMA-/EPDM-Banden als Funktion der Zusammensetzung von Mischungen aus PMMA und EPDM.

Abb. 3.16 zeigt exemplarisch das IR-Spektrum des Pfropfroproduktes Nr. 6 mit den charakteristischen Banden bei der entsprechenden Absorption [97,98], die zur Auswertung der Spektren verwendet werden.

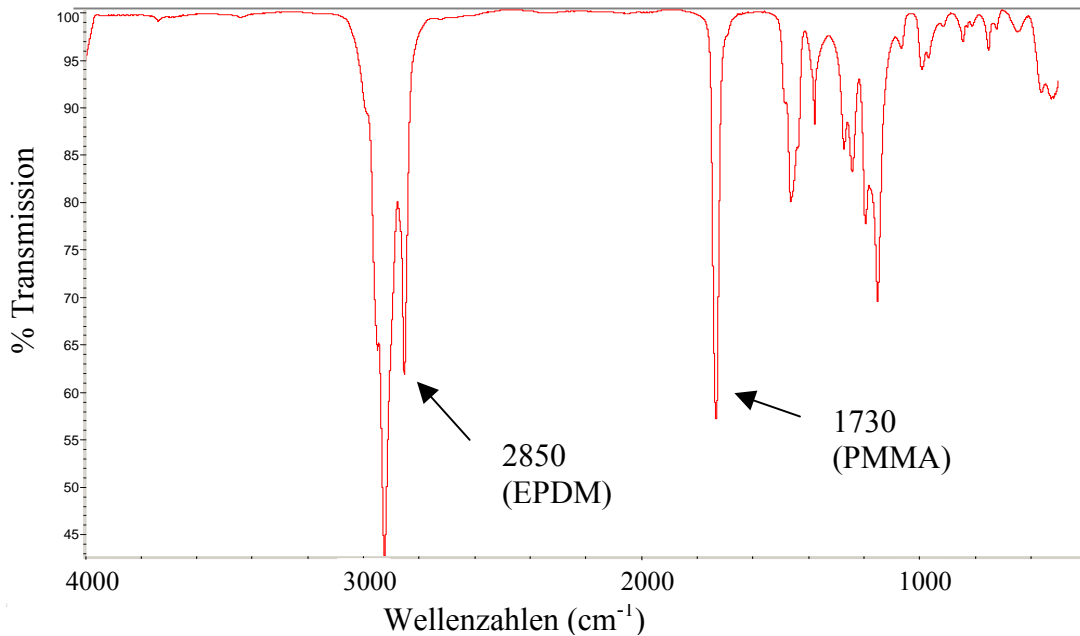


Abb. 3.16. IR-Spektrum des Pfropfroproduktes Nr. 6 (Polymerfilm auf KBr-Pressling).

Zur Bestimmung der Anteile an EPDM und PMMA werden die Höhe der Carbonylbande bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  und die Höhe der aliphatischen Valenzschwingung der  $-\text{CH}_2-$  Bande im EPDM bei  $2850\text{ cm}^{-1}$  zueinander ins Verhältnis ( $x$ ) gesetzt (Gl. 3.8):

$$x = \frac{\text{Bande PMMA } 1730\text{ cm}^{-1}}{\text{Bande EPDM } 2850\text{ cm}^{-1}} \quad \text{Gl. 3.8}$$

Der Massenanteil an EPDM berechnet sich wie folgt nach Gl. 3.9:

$$\text{EPDM}[\text{Gew.}\%] = \frac{100}{(x + 1)} \quad \text{Gl. 3.9}$$

Den gesuchten Massenanteil an PMMA erhält man aus der Differenz  $100 [\text{Gew.}\%] - \text{EPDM} [\text{Gew.}\%]$ . Bei kleinen Probemengen wird das Verfahren der Extraktion sehr ungenau, da oftmals kein reines Homopolymeres isoliert wird.

Mit Hilfe der Protonenkernresonanzspektroskopie ( $^1\text{H-NMR}$ ) läßt sich der Umsatz auch bei geringen Substanzmengen bestimmen. Dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann man das Verhältnis von EPDM zu PMMA im Copolymeren entnehmen (Abb. 3.17).

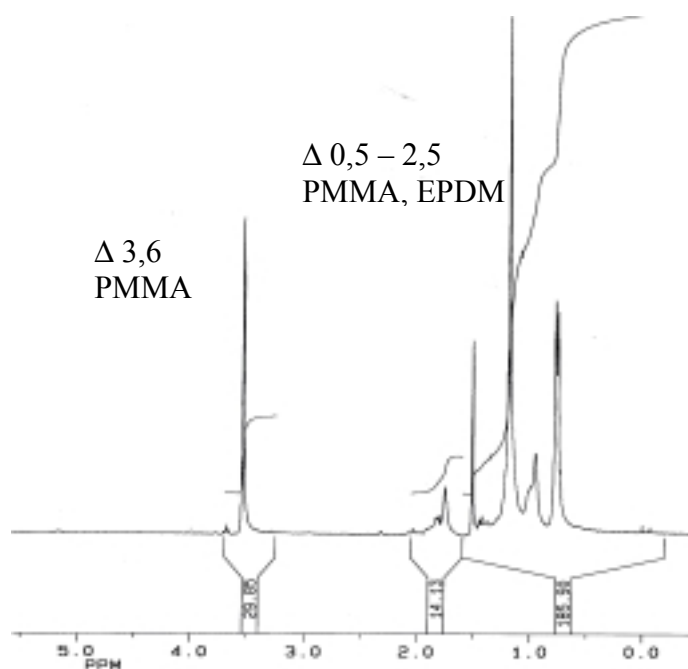


Abb. 3.17.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Probe Nr.6.

Das ursprüngliche Verhältnis von EPDM zu MMA ist aus dem Reaktionsansatz bekannt, so daß sich hieraus der Umsatz berechnen läßt. Mit Mischungen von EPDM mit PMMA bekannter Zusammensetzung kann eine Kalibrierung erstellt werden, die das Verhältnis der NMR-Integrale mit den Massenanteilen des PMMA in Beziehung setzt. Zum Auswerten der Methyl- und Methylenprotonenbereiche wird das Integral zwischen  $\delta = 0,5$  ppm und  $\delta = 2,5$  ppm sowie das Integral der Methylesterprotonen bei  $\delta = 3,6$  ppm verwendet [96,99]. Das Verhältnis der Anzahl der Methylesterprotonen zur Anzahl der Methyl- und Methylenprotonen ist beim PMMA konstant. Somit läßt sich aus dem Integral der Methylesterprotonen bei  $\delta = 3,6$  ppm das Integral der Methyl- und Methylenprotonen des PMMA bei  $\delta = 0,5$  bis 2,5 ppm berechnen. Das Signal der EPDM-Protonen ist bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 0,5$  bis 2,5 ppm zu finden. Bei den Copolymeren kann dann das Integral der EPDM-Protonen  $\delta = 0,5$  bis 2,5 ppm aus der Differenz des gesamten Integrals  $\Delta 0,5$  bis 2,5 über diesen Bereich und des Integrals der PMMA-Protonen  $\Delta 0,5$  bis 2,5 berechnet werden. Die Extraktion des PMMA aus dem Rohprodukt erfolgt mit dem Lösemittelgemisch Aceton/EtOH 3:4 (v/v). Das nicht gepfropfte Rückgratpolymere wird durch Extraktion mit Cyclohexan zurückgewonnen. In Tab. 3.7 sind die mit den unterschiedlichen Methoden berechneten Umsatzparameter  $\pi$  zusammengestellt.

Tab. 3.7. Umsatzparameter  $\pi$  für PMMA in den Pfropfroprodukten.

Probe	Reaktionszeit [min]	$\pi$ IR-Messung	$\pi$ Zeit-Umsatz-Kurve	$\pi$ NMR-Messung
1	100	0,32	0,63	0,30
2	150	0,69	0,90	0,59
3	170	1,04	1,04	0,72
4	180	1,04	1,08	0,79
5	190	0,92	1,12	0,85
6	200	1,04	1,16	0,92
7	255	1,50	1,46	1,27
8	360	2,23	1,85	1,70
9	420	2,70	2,00	1,94

Aus Tab. 3.7 ist zu entnehmen, daß der Verlauf der berechneten Werte für die Umsatzparameter bei den hier aufgeführten Methoden annähernd gleich ist. Der Vergleich der drei Methoden zeigt aber, daß aus den IR-Messungen in manchen Fällen deutlich größere Umsatzparameter bestimmt werden als mit der NMR-Spektroskopie und aus der Zeit-Umsatz-Kurve. Eine mögliche Erklärung hierfür liegt beim Herstellen der Polymerfilme aus den entsprechenden Mischungen der Homopolymeren. Bei der Herstellung der Filme für die IR-Spektren erfolgte während der Filmbildung eine Phasenseparation der Komponenten. Diese Phasenseparation führt zu einer breiten Streuung der Meßwerte.

Mögliche Probleme, die sich bei der Extraktion der Proben ergeben und somit zu ungenauen Ergebnissen führen, wurden schon in Abschnitt 3.1.4 diskutiert. In diesem Fall liefert die Untersuchung mit der NMR-Spektroskopie die besseren Werte, da mit dieser Methode die Proben in Lösung gemessen werden.

Im nächsten Schritt ist es erforderlich, die Massen der einzelnen Komponenten zu berechnen. Die Berechnung erfolgt exemplarisch für die Pfropfroprodukte Nr. 1 und Nr. 9. Tab. 3.8 enthält die berechneten Massen für das nicht gepfropfte EPDM ( $m_{\text{hEPDM}}$ ), für das PMMA-Homopolymere ( $m_{\text{hPMMA}}$ ) und für das Pfropfcopolymere EPDM-g-PMMA ( $m_{\text{gEPDM}} + m_{\text{gPMMA}}$ ) aus der Gradientenchromatographie.

Tab. 3.8. Massen aus der Gradientenchromatographie für die Komponenten der Proben Nr. 1 und Nr. 9.

Probe	$m_{hEPDM}$ [mg]	$m_{hPMMA}$ [mg]	$m_{gEPDM} +$ $m_{gPMMA}$ [mg]	Gesamt- Masse [mg]
Nr. 1	1,69	0,32	1,11	3,12
Nr. 9	0,28	1,15	1,36	2,79

Mit Hilfe der Umsatzparameter kann die Masse ( $m_{gPMMA}$ ) für die PMMA-Pfropfäste aus der IR- und  $^1H$ -NMR-Spektroskopie berechnet werden (Tab. 3.9).

Tab. 3.9. Massen der Pfropfäste aus der IR- und  $^1H$ -NMR-Spektroskopie für die Proben Nr. 1 und Nr. 9.

Probe	Methode	$m_{gPMMA}$ [mg]
Nr. 1	IR-Spektroskopie	0,49
	$^1H$ -NMR-Spektroskopie	0,40
Nr. 9	IR-Spektroskopie	0,89
	$^1H$ -NMR-Spektroskopie	0,69

Die Differenz aus der Gesamtmenge an gebildeten Polymeren PMMA ( $m_{gPMMA} + m_{hPMMA}$ ) und PMMA-Homopolymeren ( $m_{hPMMA}$ ) liefert die Masse an PMMA-Pfropfästen. Die Masse des gepfropften Rückgratpolymeren EPDM ( $m_{gEPDM}$ ) erhält man aus der Massendifferenz des gebildeten Copolymeren ( $m_{gEPDM} + m_{gPMMA}$ ) und der Pfropfäste ( $m_{gPMMA}$ ). Aus den berechneten Massen lassen sich nun die zur Charakterisierung einer Pfropfreaktion benötigten Parameter ermitteln.

Um Aussagen zur Architektur der Ppropfcopolymeren zu bekommen, eignet sich die Pfropfastzahl  $N_H$ , die aus der Pfropfhöhe  $P_H$  berechnet wird. Die benötigte zahlenmittlere Molmasse der gepfropften EPDM-Ketten ist experimentell nicht zugänglich. Die Pfropfastzahl  $N_H$  kann jedoch aus der Pfropfastzahl  $N_G$  berechnet werden (Gl. 3.10):

$$N_H = N_G + 1 \quad \text{Gl. 3.10}$$

Es ist anzunehmen, daß die Molmasse der Pfropfäste der des gleichzeitig gebildeten PMMA-Homopolymeren entspricht. Daher wird für  $M_{n(gPMMA)}$  die zahlenmittlere Mol-



masse des Homopolymeren PMMA ( $M_n=79.900$  g/mol) verwendet. Für das Rückgratpolymere wird die zahlenmittlere Molmasse des Ausgangs-EPDM ( $M_n= 91.500$  g/mol) eingesetzt.

Die in Abschnitt 3.1 eingeführten Pfropfparameter  $P_E$ ,  $P_A$ ,  $P_G$  und  $P_H$  sowie die Pfropfastzahlen  $N_G$  und  $N_H$  werden für die Proben Nr. 1 und Nr. 9 berechnet; die Ergebnisse aus der IR- und NMR-Spektroskopie werden in einer Übersicht zusammengestellt (Tab. 3.10).

Tab. 3.10. Pfropfparameter und Pfropfastzahlen aus den Daten der IR- und der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie für die Proben Nr. 1 und Nr. 9.

Probe	Methode	$P_G$	$P_H$	$N_G$	$N_H$	$P_A$ [%]	$P_E$ [%]
Nr. 1	IR	0,15	0,50	0,17	1,17	54	30
	NMR	0,17	0,56	0,19	1,19	55	30
Nr. 9	IR	1,18	1,87	1,35	2,35	44	63
	NMR	0,73	1,03	0,84	1,84	38	71

Die für Probe Nr. 1 auf das gesamte EPDM bezogene Pfropfastzahl beträgt  $0 < N_G < 1$ , d.h. nicht jede Rückgratkette besitzt einen PMMA-Pfropfast. Größere Abweichungen zwischen den IR- und NMR-Ergebnissen werden für die Probe Nr. 9 gefunden. Es werden Pfropfastzahlen  $N_G \geq 1$  erhalten, d.h. die Rückgratketten besitzen im Mittel einen Pfropfast oder auch gelegentlich zwei Pfropfäste. Zu Beginn der Reaktion tragen die gepfropften EPDM-Ketten einen Pfropfast ( $N_H = 1$ ) und zum Ende der Reaktion zwei oder mehr Pfropfäste ( $N_H \geq 2$ ). Die Pfropfausbeute  $P_A$  sinkt mit steigendem Umsatz leicht. Anhand des Pfropferfolges  $P_E$  ist zu erkennen, daß 63 bzw. 71 % des Rückgratpolymeren gepfropft werden.

### 3.1.7 Kopplung der Gradienten-HPLC mit der FTIR-Spektroskopie

Eine weitere Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung des Pfropfcopolymeren an jedem Punkt des chromatographischen Laufs zu bestimmen, ist die on-line-Kopplung der Gradienten-HPLC mit der FTIR-Spektroskopie über das LC-Transform Interface. Die Gram-Schmidt-Rekonstruktion stellt ein Chromatogramm über die Summe aller Einzelabsorptionen jedes einzelnen IR-Spektrums des chromatographischen Laufs dar. Die aus der Kopplung erhaltenen Ergebnisse werden meist in der Gram-Schmidt-Rekonstruktion dargestellt (Abb. 3.18).

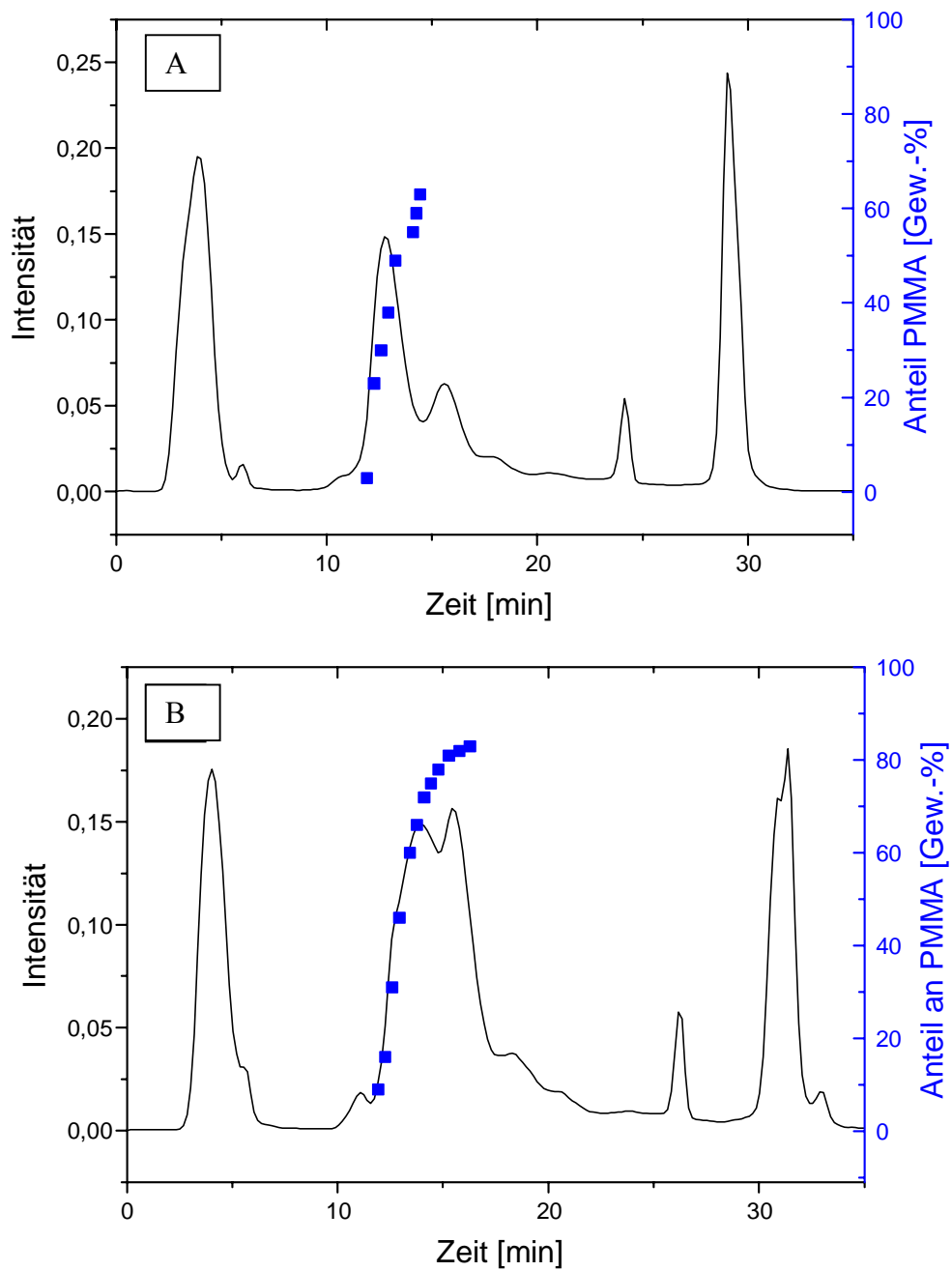


Abb. 3.18. Gram-Schmidt-Rekonstruktion und Konzentrationsverlauf des PMMA-Anteils (■) im Copolymeren über den chromatographischen Lauf aus der Kopplung der Gradienten-HPLC mit der FTIR für die Rohprodukte (A) Nr. 2 und (B) Nr. 8.

Exemplarisch werden die Pfropfrohprodukte Nr. 2 und Nr. 8 mit der Gradienten-HPLC-FTIR-Kopplung untersucht.

Bei der Gram-Schmidt-Rekonstruktion kann mit der Auswertung der Höhenverhältnisse der charakteristischen Banden für EPDM und PMMA der Konzentrationsverlauf hinsichtlich des PMMA-Anteils (■) über den gesamten Elutionsbereich des Copolymeren betrachtet werden. Für den chromatographischen Lauf werden die experimentellen Bedingungen in der Gradienten-HPLC so verändert, daß beim Auftragen der Proben auf die Germaniumscheibe gut separierte Elutionsbereiche erhalten werden und eine Überlagerung der Peaks ausgeschlossen werden kann. Bei einer längeren Laufzeit des Gradienten wird dieser "flacher".

Die Zusammensetzung des Eluenten entspricht dem in Abb. 3.10 gezeigten Gradienten. Gestartet wird der Gradient 4 min isokratisch mit der mobilen Phase iso-Octan/THF 99:1 (v/v). Innerhalb von 3 min wird der THF-Gehalt dann linear auf 66 Vol.-% erhöht, weitere 21 min isokratisch bei 66 Vol.-% THF gehalten und innerhalb von 2 min linear auf 100 Vol.-% THF verändert. Der Gradientenlauf wird mit dem LC-Transform-Interface auf die Germaniumscheibe aufgetragen und anschließend mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Die Auftrennung der Komponenten erfolgt in der Reihenfolge EPDM/EPDM-g-PMMA/PMMA. EPDM wird als erste Komponente bei einer Retentionszeit von 4,8 min eluiert. Die Schulter an der rechten Flanke im EPDM-Peak bei 5,1 min resultiert aus der leichten Überladung der Säule mit der Probe. Um eine meßbare Probenkonzentration auf die Germaniumscheibe zu bekommen, wird eine größere Injektionsschleife von 100 µl verwendet.

Die Probe Nr. 8 zeigt im Vergleich zur Probe Nr. 2 im reinem Copolymeren eine deutliche Zunahme des PMMA-Anteils im Elutionsbereich von 10 bis 20 min und die Veränderung der chemischen Zusammensetzung im Pfropfcopolymeren. Die Trennung erfolgt mit steigender Anzahl und Länge der PMMA-Ketten am Rückgratpolymeren, d.h. mit Erhöhen der Löslichkeit im thermodynamisch gutem Lösemittel THF. Im Chromatogramm zeigt jede Schulter eine bestimmte Länge und Anzahl der Ketten an. Da beim Aufbringen der Probe auf die rotierende Germaniumscheibe nur eine Meßzeit von 36 min zur Verfügung steht, wird die Scheibe für 4 min angehalten, um die Probe vollständig auf die Germaniumscheibe aufzutragen. Daher erscheint bei einer Retentionszeit von 25 min ein Lösemittelpeak. Im Bereich bei 30 min wird reines PMMA eluiert.

Der Konzentrationsverlauf zeigt, daß die Trennung mit dem angewendeten Gradienten nach der chemischen Zusammensetzung, d.h. nach steigendem Gehalt an PMMA erfolgt. Offensichtlich ändert sich die mobile Phase mit der geeigneten Geschwindigkeit, so daß sich ein Verteilungsgleichgewicht der gelösten Moleküle zwischen mobiler Phase und stationärer Phase einstellen kann. Zur quantitativen Auswertung der Spektren wird die in Abb. 3.15 dargestellte Kalibrierung verwendet. Hieraus ergibt sich für die Probe Nr. 2 im reinem Pfropfcopolymeren ein Gewichtsanteil von 63 Gew.-% PMMA und für die Probe Nr. 8 ein PMMA-Anteil von 83 Gew.-%.

Die auf das gesamte Rückgratpolymere bezogene Pfropfastzahl für Probe Nr. 2 beträgt  $N_G = 0,24$ , d.h. nicht jede EPDM-Rückgratkette trägt einen PMMA-Pfropfast. Das tatsächlich gepfropfte Rückgratpolymere im Copolymeren Nr. 2 besitzt im Durchschnitt mindestens einen PMMA-Pfropfast ( $N_H = 1,24$ ). Für die Probe Nr. 8 wird die Pfropfastzahl  $N_G = 2,05$  erhalten, d.h., jede Rückgratkette des gesamten Kautschuks besitzt im Mittel zwei PMMA-Pfropfkette. Für die tatsächlich gepfropften EPDM-Ketten im Copolymeren Nr. 8 werden im Mittel drei Pfropfkette berechnet ( $N_H = 3,24$ ).

### 3.2 Synthese und Charakterisierung von PB-g-PMMA

Pfropfcopolymere auf der Basis von PB dienen der Herstellung von schlagzähmodifizierten Thermoplasten. Für den Verlauf einer Pfropfreaktion auf PB ist dessen Mikrostruktur von Bedeutung. Aus der Literatur ist bekannt, daß der Pfropfgrad mit zunehmendem Gehalt an 1,2-Struktureinheiten ansteigt [100], jedoch wächst auch die Gefahr von Vernetzungsreaktionen während der Synthese.

Zur Herstellung der Pfropfcopolymeren mit MMA wird ein PB der Fa. Aldrich verwendet, das aus 36 % 1,4-cis, 55 % 1,4-trans- und 9 % 1,2-Einheiten besteht. Für die Reaktion wird das Monomere MMA und PB im Massenerhältnis 1:1 eingesetzt. Unter Zugabe von DBPO als Initiator und mit n-Dodecylmercaptan als Kettenregler erfolgt die Polymerisation radikalisch in Toluol bei 80°C. Um die unterschiedlichen Stufen der Pfropfreaktion zu charakterisieren, werden dem Reaktionsgemisch mit fortschreitender Zeit Proben entnommen. Erwartungsgemäß entstehen bei dieser radikalischen Pfropfung auch Produkte, die außer dem Pfropfcopolymeren noch PMMA-Homopolymeres enthalten.

Das Verfolgen der Pfropfung von MMA auf PB mit chromatographischen Methoden ist aus zwei Gründen schwierig. Zum einen sind die hochmolekularen technischen PB in mobilen Phasen für die Wechselwirkungschromatographie nur in sehr beschränktem Maß löslich, zum anderen ist aus früheren Untersuchungen bekannt, daß das PB unter

den Bedingungen der Pffropfreaktion einen partiellen Kettenabbau erfährt [101]. Daraus ergeben sich zusätzliche Veränderungen im System. Um die Pffropfung von MMA auf PB zu untersuchen, ist eine Weiterentwicklung der in Abschnitt 3.1 beschriebenen analytischen Verfahren sowie eine Optimierung für das vorliegende System erforderlich.

### 3.2.1 Größenausschlußchromatographie

Die Untersuchung der Pffropfrohpunkte erfolgt im ersten Schritt mit Hilfe der SEC, die zwar Informationen über die Gesamtmolmasse des Pffropfrohpunktes liefert, jedoch nicht über die einzelnen Komponenten. Abb. 3.19 zeigt die Elugramme aus der SEC des Rückgratpolymeren PB vor Reaktionsbeginn und der Pffropfrohpunkte Nr. 4 nach 240 min und Nr. 5 nach 480 min Reaktionszeit auf die gleichen Gesamtpeakflächen normiert, um Veränderungen im Laufe der Reaktion erkennen zu können.

Für die SEC wird eine Kombination von drei Mischbett-Säulen auf der Basis von vernetztem Polystyrol gewählt, um bei guter Trennleistung ein lineares Trennverhalten über einen großen Molmassenbereich zu erhalten. Die Messungen erfolgen in THF. Zur Detektion wird ein UV-Detektor und ein Differentialrefraktometer eingesetzt. Bei der verwendeten Wellenlänge von 239 nm im UV-Detektor wird im wesentlichen der Anteil an PMMA im Eluat detektiert. Im Laufe der Reaktion ist im Konzentrationsprofil des RI-Detektors sowie im UV-Detektor deutlich eine Schulter im weniger hochmolekularen Bereich bei höheren Elutionszeiten zu beobachten. Dabei handelt es sich um das PMMA-Homopolymere, das sich während der Reaktion bildet. Anders als in Abschnitt 3.1.1 für die Pffropfrohpunkte aus EPDM und PMMA liefert der Vergleich der Konzentrationsprofile hier zusätzliche Informationen über die Bildung des weniger hochmolekularen PMMA-Homopolymeren.

Das Pffropfcopolymere und das Rückgratpolymere werden in einem Peak coeluiert, daher können auf diese Weise keine Informationen zum Pffropfcopolymeren erhalten werden. Weiterhin werden Elutionspeaks beobachtet, die auf eine breite Molmassenverteilung hinweisen.

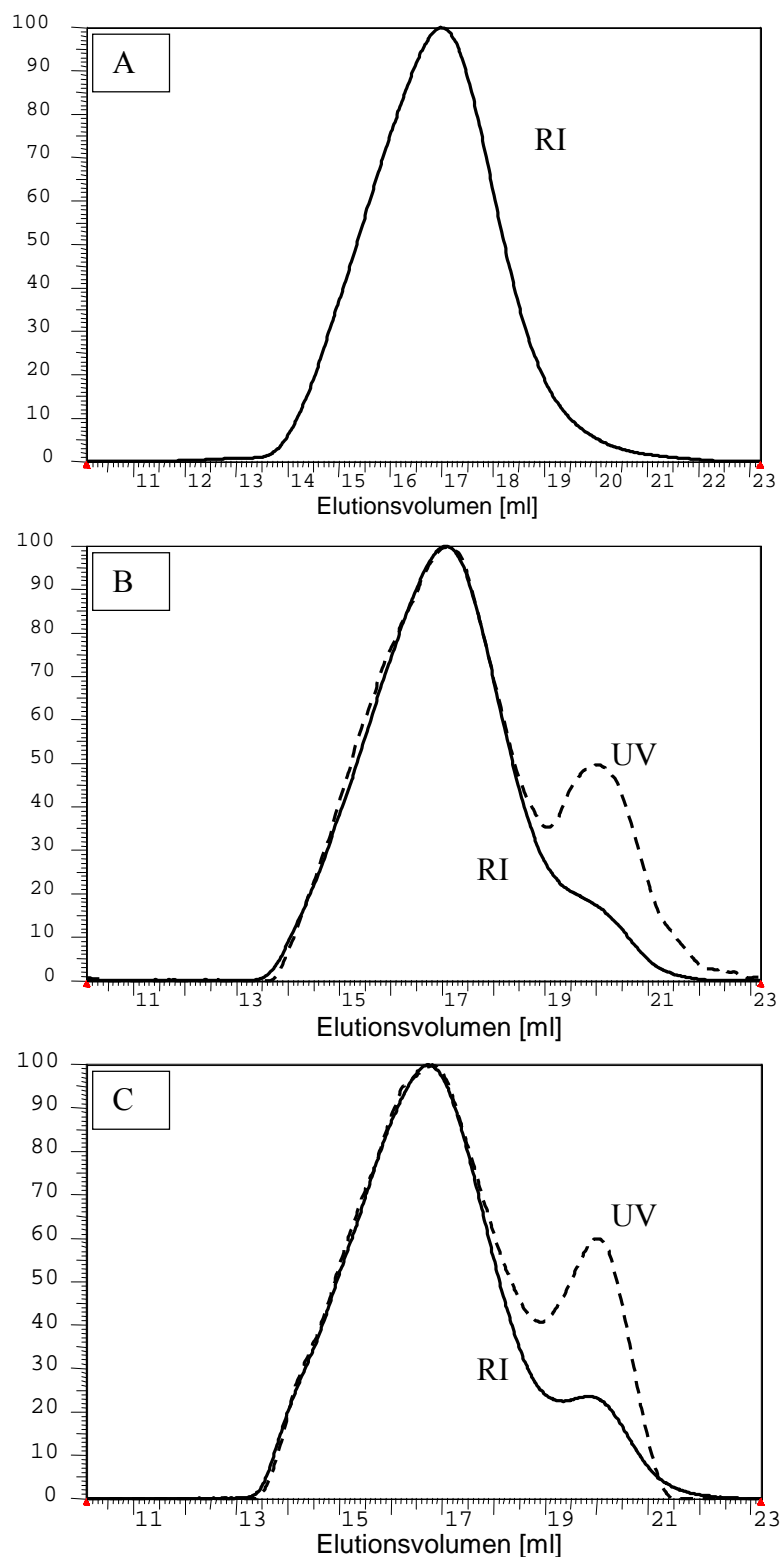


Abb. 3.19. SEC-Chromatogramme (A) des Rückgratpolymeren PB vor Reaktionsbeginn und der Pfropfrohpunkte (B) Nr. 4 nach 240 min und (C) Nr. 5 nach 480 min; stationäre Phase: PL Gel Mixed-B+C+D; Eluent: THF; Flußrate 1 ml/min; Detektion: - - - UV 239 nm, — RI.

In Tab. 3.10 sind die aus den Signalen des RI-Detektors berechneten Molmassen aufgeführt. Mit Hilfe der universellen Kalibrierung lassen sich unbekannte Polymere wie Pfpfocopolymere in bezug auf ihre Molmassenverteilung über eine konventionelle PMMA-Kalibrierung auswerten (siehe auch Abschnitt 3.1.1). Die universelle Kalibrierung erfolgt auf Basis von PMMA-Kalibrierstandards, indem das Produkt  $\log([\eta]M)$  als Funktion des Elutionsvolumens aufgetragen wird.

Tab. 3.10. Mittlere Molmassen der Pfpfrohprodukte aus der konventionellen und der universellen Kalibrierung.

Konventionelle Kalibrierung				Universelle Kalibrierung	
Probe	Reaktionszeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]
PB	Edukt	161.400	340.700	-	-
1	30	163.200	361.200	134.000	285.000
2	60	161.100	369.400	130.100	233.500
3	120	127.300	334.600	110.300	275.400
4	240	119.800	358.000	87.700	295.700
5	480	107.600	425.400	84.700	391.200

Das Problem der Quantifizierung für komplexe Polymere in der SEC liegt einerseits in den unterschiedlichen Kalibrierkurven der Homopolymeren und andererseits in dem unterschiedlichen Detektor-Response. Die Untersuchung wird wiederum mit einem Differentialrefraktometer/Viskosimeter der Fa. Viskotek Modell 200 durchgeführt. Für die universelle Kalibrierung wurden zur Messung drei Ultrastyrigel-Säulen von Waters ( $10^5\text{\AA}$ ,  $10^4\text{\AA}$  und  $10^3\text{\AA}$ ) verwendet.

Zum Bestimmen der mittleren Molmassen erfolgt die konventionelle Kalibrierung auf der Basis von engverteilten PMMA-Standards. Wie zu erwarten, läßt sich mit fort-dauernder Reaktionszeit eine Zunahme der gewichtsmittleren Molmassen beobachten. Für die zahlenmittlere Molmasse ist dagegen eine Abnahme zu erkennen. Da die langen Rückgratketten auf Grund ihrer Größe eine höhere Wahrscheinlichkeit für den radikalischen Angriff besitzen, werden sie bevorzugt gepfropft. Für die universelle Kalibrierung werden innerhalb der Probenreihe für die Proben Nr. 3 und Nr. 4 niedrigere Molmassen als bei den ersten beiden Proben gefunden. Mögliche Ursache hierfür ist die partielle Vernetzung der Proben, so daß ein Teil der hochmolekularen Probe im Filter zurückgehalten wird.

Weiterhin ist aus der Tabelle zu erkennen, daß zwischen den mit der universellen und der konventionellen Kalibrierung berechneten Werten deutliche Unterschiede bestehen. Die mittels der universellen Kalibrierung berechneten Molmassen liegen wesentlich niedriger. Ebenso ist kein gleichmäßiger Zuwachs der Molmassen mit der Reaktionszeit zu beobachten. Eine Erklärung dieser Ergebnisse ist anhand der konventionellen Kalibrierkurven für das PMMA und für das PB möglich (Abb. 3.20).

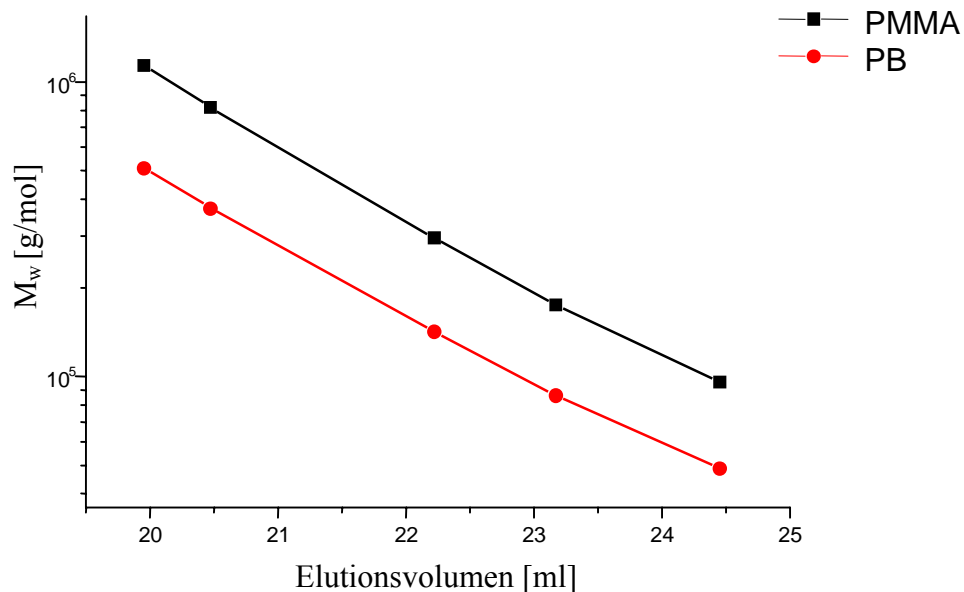


Abb. 3.20. Kalibrierkurven zum Bestimmen der Molmassen für PMMA und PB.

Die Geraden zeigen, daß die Molmassen für das PB bei gleichem Elutionsvolumen erheblich niedriger liegen als für das PMMA, d.h., chemisch unterschiedliche Homopolymere besitzen bei gleichen hydrodynamischen Volumina nicht die gleiche Molmasse. Dieser Zusammenhang ist bei Copolymeren, die eine Uneinheitlichkeit in der chemischen Zusammensetzung und in den Kettenlängen aufweisen, noch komplizierter. Hier läßt sich das hydrodynamische Volumen nicht ohne weiteres mit dem Molekulargewicht korrelieren.

Benoit et al. und andere Autoren postulierten 1967 [102] die Anwendung der universellen Kalibrierung für statistische Copolymere, Block- und Pfropfcopolymere sowie für verzweigte Copolymere [103-106]. Auch für sternförmige verzweigte Polymere beschrieben Kato et al. [21] die Auftragung von  $\lg([\eta]M)$  gegen  $V_R$  für die universelle Eichung. Eine Untersuchung mit definiert hergestellten Pfropfcopolymeren zur universellen Kalibrierung ist in der Literatur jedoch nicht zu finden. Das Verhältnis von Molmasse und Größe der Moleküle ist vom Polymertyp abhängig, d.h., die Lage der



Kalibrierkurve wird vom verwendeten Polymeren bestimmt. Reale Molmassen werden erhalten, wenn Kalibriersubstanzen und Probe vom selben Typ sind. In allen anderen Fällen werden nur relative Ergebnisse erhalten. Diese Problematik ist bei der Auswertung der vorliegenden Pfpfocopolymeren mit der universellen Kalibrierung zu berücksichtigen.

Im vorliegenden Fall ist der Anteil an PB im Pfpfocopolymeren mit einzubeziehen, denn je größer dieser ist, desto weiter liegen die Molmassen unterhalb der PMMA-Kalibriergerade. Dieses bedeutet, daß die tatsächliche Kalibriergerade für das lineare Copolymere aus Butadien und MMA zwischen den beiden Geraden liegen müßte.

Größere Abweichungen vom realen Molekulargewicht ergeben sich bei verzweigten Proben, da bei diesen das hydrodynamische Volumen wesentlich höher ist als bei linearen Ketten [8]. Eine Kalibriergerade für ein verzweigtes Copolymeres wäre dann oberhalb der wirklichen Kalibriergeraden für lineare Copolymere zu finden. Wenn zur Auswertung des komplexen Pfpfrohpduktes aus PMMA und PB eine PMMA-Kalibrierung verwendet wird, werden demzufolge zu hohe Molmassen erhalten. Die Auswertung der Chromatogramme auf der Basis einer PB-Kalibrierung liefert dagegen niedrigere Molmassen. Die universelle Eichung sollte bessere Werte liefern, die zwangsläufig unter den Werten der PMMA-Kalibrierkurve liegen müssen.

Wenn die Mark-Houwink-Parameter nicht bekannt sind, kann der Staudinger-Index  $[\eta]$  mit Hilfe des Viskositäts-Detektors bestimmt werden, der  $[\eta]$  in jedem Streifen des Elutionsvolumen detektiert. Bei der Verwendung des Konzentrationsdetektors RI ergeben sich zusätzliche Probleme durch die Änderung des Brechungsindexinkrements ( $dn/dc$ ) mit der chemischen Zusammensetzung in jedem Streifen des Elutionsvolumens, da sich  $dn/dc$  für die Copolymeren im betrachteten Lösemittel vom  $dn/dc$  der Homopolymeren unterscheidet. Zur Untersuchung des RI-Detektor-Response in THF bezüglich der PMMA- und PB-Homopolymeren werden Konzentrationsreihen dieser Polymeren gemessen. Die Auswertung zeigt, daß die Steigungen der erhaltenen Geraden deutlich voneinander abweichen, d.h. die Homopolymeren werden mit unterschiedlicher Intensität im Detektor registriert (Abb. 3.21).

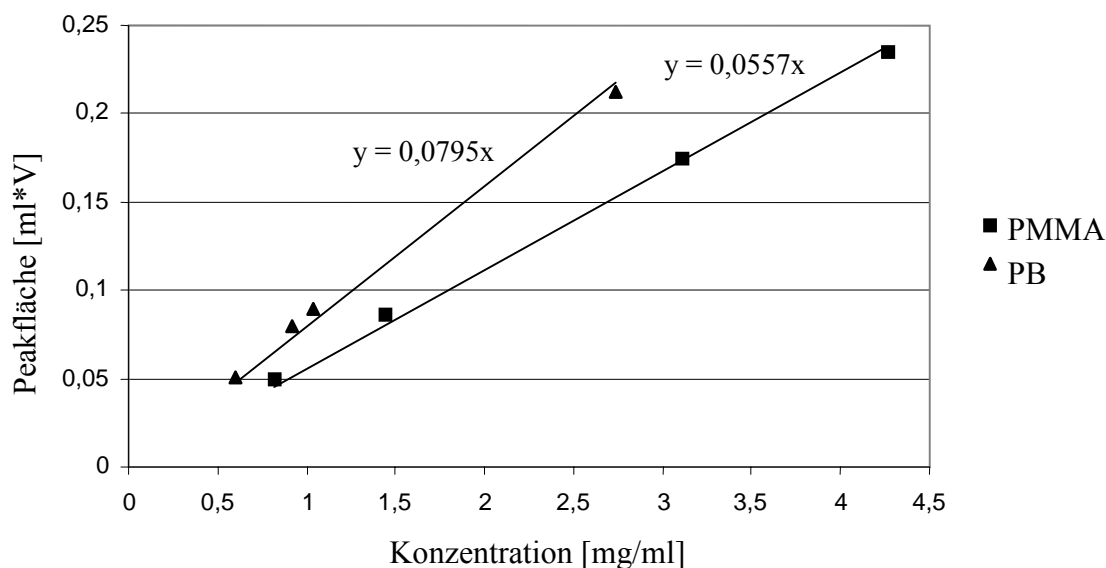


Abb. 3.21. Vergleich der Geradensteigungen aus Konzentrationsreihen für PB und PMMA in THF mittels RI-Detektor.

Mit der SEC lassen sich aus den genannten Gründen bisher nur Angaben zur Gesamt molmasse machen; Informationen zu den Molmassen der einzelnen Komponenten im Pfropfroprodukt sind nicht möglich. Aus diesem Grund wird im nächsten Schritt der Untersuchungen die Gradientenchromatographie angewendet.

### 3.2.2 Gradientenchromatographie

Die Gradientenchromatographie ermöglicht die vollständige Trennung der Reaktionsprodukte nach der chemischen Zusammensetzung. Als stationäre Phase wird im vorliegenden Fall ein Versuchsprodukt der Fa. PSS eingesetzt, bei dem es sich um ein vernetztes Polyacrylnitril handelt (PSS ANIT). Die Trennung der Komponenten auf dieser polaren Phase erfolgt nach steigendem Gehalt an PMMA. Als mobile Phase werden Mischungen aus Cyclohexan (gutes Lösemittel für PB) und Chloroform (gutes Lösemittel für PMMA) gewählt. Chloroform ist ein Lösemittel für beide Komponenten, während PMMA in Cyclohexan nicht löslich ist. Unter diesen Bedingungen beruht die Trennung in erster Linie auf der Fällung von PMMA auf der stationären Phase bei einem bestimmten Gehalt an Cyclohexan (cHx) in der mobilen Phase.

Eine ähnliche Trennung für SBR-Copolymere führten Sato et al. [107] mit dem entsprechenden Eluenten auf einer Acrylnitril-Phase durch. Jedoch beruhte hier die Trennung auf adsorptiven Wechselwirkungen mit der stationären Phase. Abb. 3.22 zeigt den Gradientenverlauf. Begonnen wird mit einer Zusammensetzung der mobilen Phase cHx/CHCl<sub>3</sub> 100:0 (v/v). Nach 1 min isokratischer Elution wird der Chloroform-Gehalt innerhalb von 10 min linear auf 100 Vol.-% CHCl<sub>3</sub> erhöht.

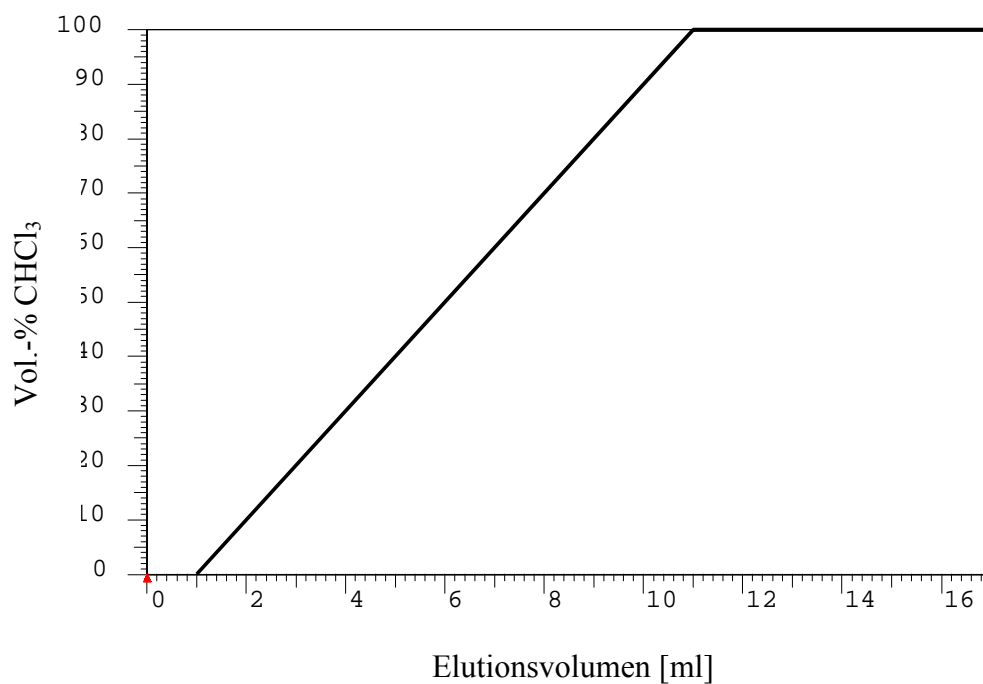


Abb. 3.22. Gradientenprofil. Eluent: cHx/CHCl<sub>3</sub> (v/v); 1 min 100:0, 10 min linear auf 100 Vol.-% CHCl<sub>3</sub>; Fluß: 1ml/min.

Das exemplarische Elutionsprofil für das Pfropfroprodukt Nr. 5 nach 480 min Reaktionszeit ist in Abb. 3.23 dargestellt. Die Anwendung der linearen Gradientenelution mit kontinuierlich veränderter Zusammensetzung erweist sich in diesem Fall als ungeeignet. Ähnlich wie in Abschnitt 3.1.4 für EPDM-g-PMMA erläutert, können keine vollständig getrennten Polymerpeaks erhalten werden.

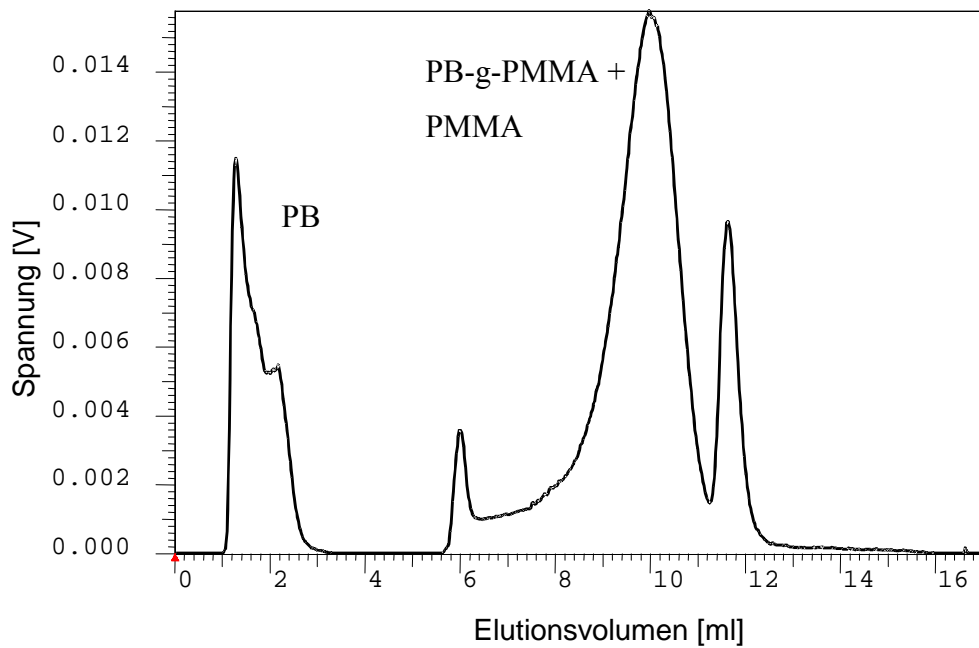


Abb. 3.23. Gradientenchromatographie des Pfropfroproduktes PB-g-PMMA Nr. 5 nach 480 min; Detektion: ELSD.

In Abb. 3.24 ist der daraufhin verwendete stufenweise Verlauf des Gradienten für die Trennung PB/PB-g-PMMA/PMMA dargestellt.

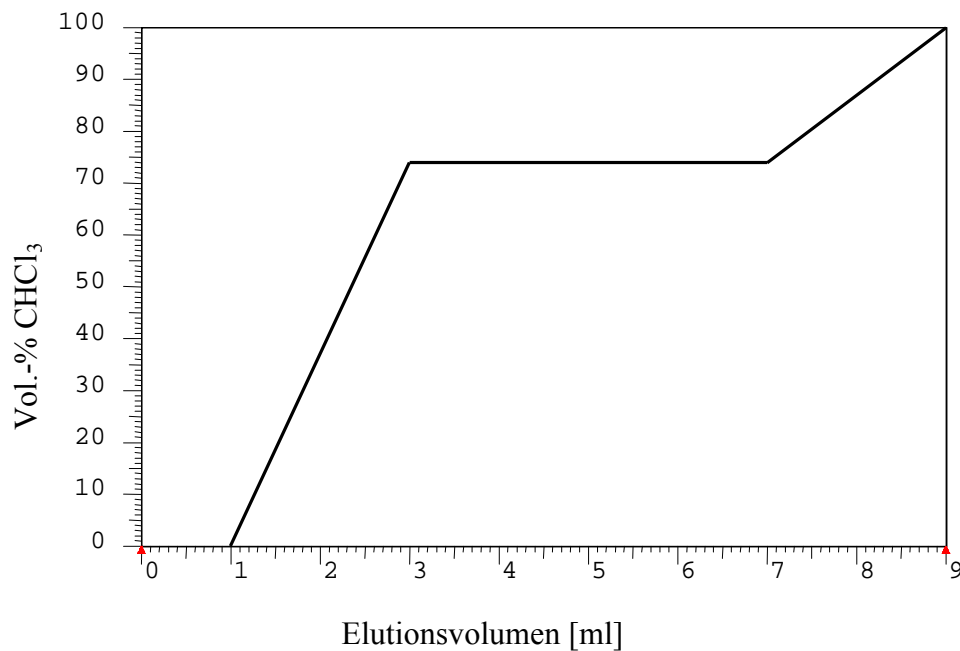


Abb. 3.24. Gradientenprofil für die Trennung von PB/PB-g-PMMA/PMMA. Eluent:  $\text{cHx}/\text{CHCl}_3$  (v/v) 1ml/min; 1 min 100:0, 2 min linear auf 74 Vol.-%  $\text{CHCl}_3$ , 4 min 74 Vol.-%  $\text{CHCl}_3$ , 2 min linear auf 100 Vol.-%  $\text{CHCl}_3$ .

Für die selektive Trennung in alle Produkte der Pfropfreaktion ist es also notwendig, einen stufenweise veränderlichen Gradienten zu entwickeln. Die Proben werden dazu zunächst in 100 Vol.-%  $\text{CHCl}_3$  gelöst, da PMMA in Cyclohexan nicht löslich ist. Der Gradient wird mit 100 Vol.-% Cyclohexan gestartet. Damit kann das in Cyclohexan besser lösliche PB abgetrennt werden. Nach 1 min isokratischer Elution wird die Elutionsstärke des Eluenten durch lineare Steigerung des Chloroformanteils in der ersten Stufe in 2 min auf 74 Vol.-% erhöht, so daß das Pfropfcopolymere von der stationären Phase eluiert wird. Beim weiteren Erhöhen des Chloroformanteils in der zweiten Stufe auf 100 Vol.-% erfolgt schließlich die Elution des PMMA. Danach werden die Ausgangsbedingungen wieder hergestellt. Abb. 3.25 zeigt exemplarisch die Chromatogramme von drei Proben mit dem beschriebenen Gradienten.

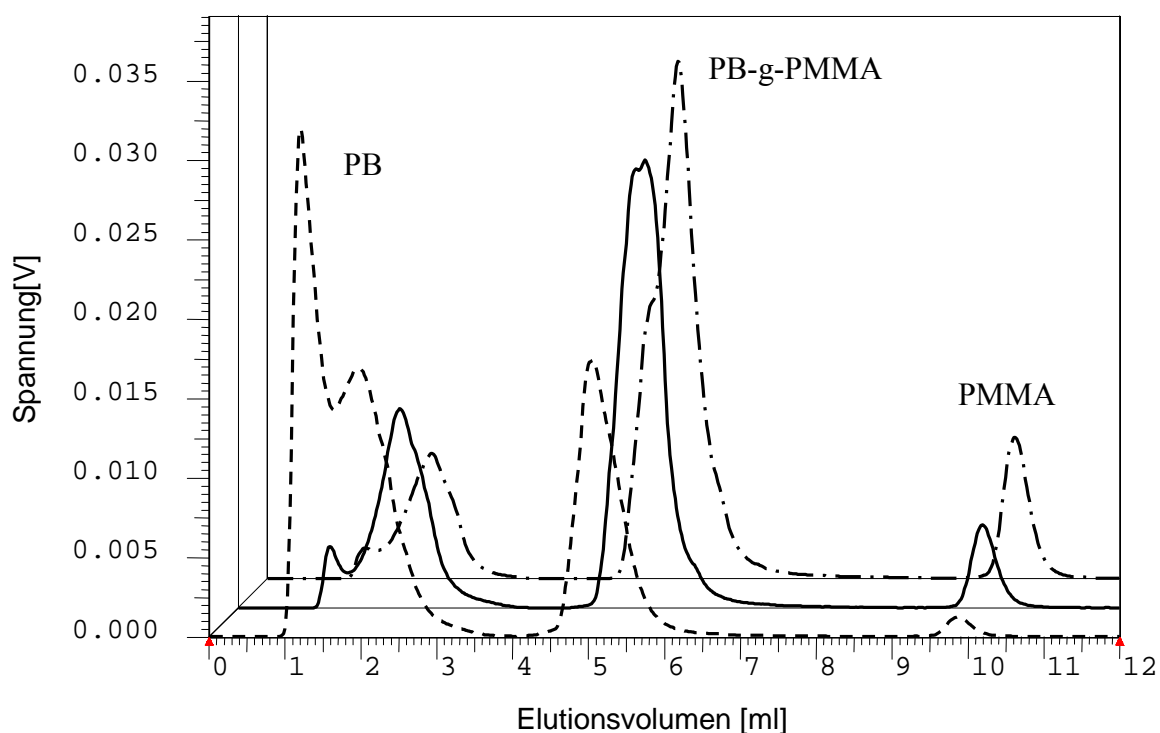


Abb. 3.25. Gradienten-HPLC der Pfropfrohpunkte; - - - Nr. 2 nach 60 min, — Nr. 4 nach 240 min und \_.\_. Nr. 5 nach 480 min; Detektion: ELSD.

Mit diesem Gradienten werden drei getrennte Elutionsbereiche erhalten. Zu Beginn werden das PB und das Pfropfcopolymere in relativ breiten Peaks von der stationären Phase eluiert. Die für das PB und das Pfropfcopolymere beobachteten breiten Elutionsbereiche ergeben sich aus dem bereits diskutierten Kettenabbau des PB während der Pfropfreaktion. Der Kettenabbau führt zu einer Veränderung der Elutionsprofile, weil die Gradienten-HPLC sowohl von der chemischen Zusammensetzung als auch von der

Molmassenverteilung der Komponenten beeinflusst wird. Das PB wird vor dem Lösemittelpeak im SEC-Modus eluiert. Der sehr steile Anstieg an der linken Flanke des Polybutadienpeaks wird durch die obere Ausschlußgrenze der verwendeten stationären Phase verursacht. Das PB erscheint im Chromatogramm mit einem bimodalen Elutionsprofil. Dieser Effekt kann vermindert werden, wenn die zu untersuchenden Proben zu Beginn in einer mobilen Phase aus Cyclohexan und Chloroform gelöst werden. Damit kann jedoch kein vollständiges Lösen der Polymeren erreicht werden. Wie ein Versuch zeigt, werden schmale Elutionsbereiche erhalten, wenn die PB-Proben in 100 Vol.-% Cyclohexan gelöst werden und eine Injektion in 100 Vol.-% Cyclohexan erfolgt. Das veränderte Elutionsprofil läßt sich daher auf die Zusammensetzung der mobilen Phase zurückführen. Eine weitere Erklärung für die Schulter im PB kann auch die Bildung von Mikrogelen sein, die mit dem injizierten Lösemittel eluiert werden. Dieses sogenannte „Durchbrechen“ auch von nicht vernetzten Anteilen der Probe mit der injizierten mobilen Phase ohne Wechselwirkung mit der stationären Phase wird bei der Gradienten-HPLC des öfteren beobachtet [8]. Das PMMA erscheint als letzter Peak im Chromatogramm gut getrennt von den anderen Komponenten. Die Bestimmung der Anteile an PMMA und vom nicht gepfropften Rückgratpolymeren im Pfcoproduct erfolgt anhand einer Massenkalkulation mit ELSD (Abb. 3.26).

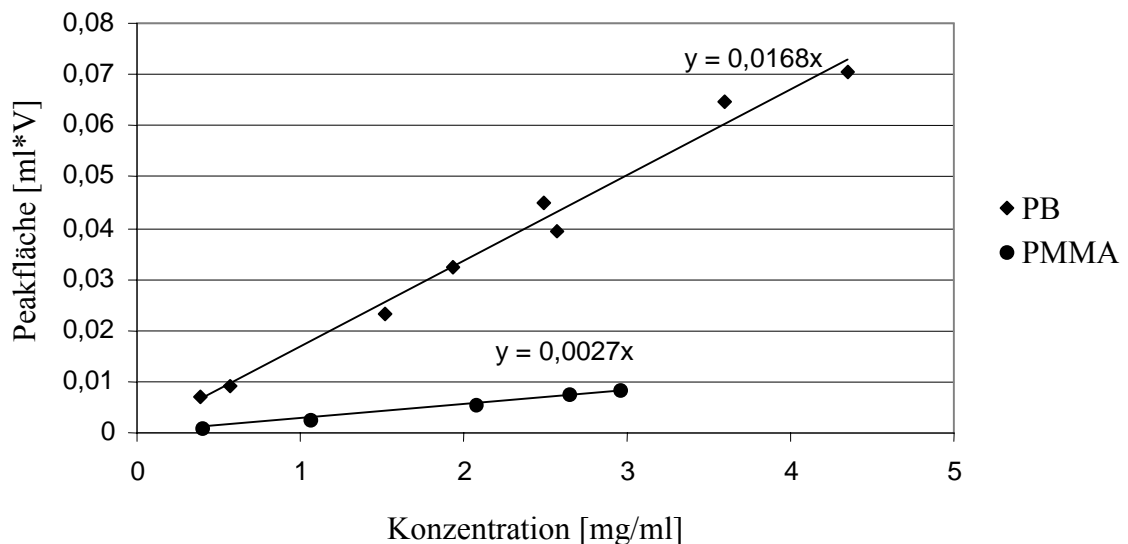


Abb. 3.26. Konzentrationskalibrierung zur Bestimmung der Massenanteile an PB und PMMA. Detektion: ELSD.

Aus den Geradengleichungen können mit Hilfe der Flächen im Chromatogramm die Konzentrationen bestimmt werden.

Tab. 3.11 gibt eine Übersicht über die berechneten Massenanteile der Komponenten. Der Anteil an Pfpfocopolymerem wird aus der Differenz der Gesamtmasse des Pfpfrohpduktes und der Anteile an PMMA sowie PB berechnet.

Tab. 3.11. Massenanteile der Komponenten in den Pfpfrohpdukten, bestimmt durch Gradientenchromatographie.

Probe	Reaktionszeit [min]	Anteil PB [Gew.-%]	Anteil PB-g-PMMA [Gew.-%]	Anteil PMMA [Gew.-%]
1	30	51	49	-
2	60	49	50	1
3	120	39	58	3
4	240	27	67	6
5	480	13	76	11

Erwartungsgemäß ist aus der Tabelle zu entnehmen, daß im Laufe der Pfpfocopolymerisation die Massenanteile an PMMA und dem Pfpfocopolymeren zunehmen. Bei dem nicht gepfpften Rückgratpolymeren ist ein Rückgang zu beobachten. Mit Hilfe eines stufenweise veränderlichen Gradienten ist es so gelungen, ein komplex aufgebautes Pfpfrohpdukt in voneinander gut abgegrenzte Elutionsbereiche zu trennen.

### 3.2.3 2D-Flüssigchromatographie

Ausführliche Informationen zur chemischen Zusammensetzung und zu den Molmassen sind auch im vorliegenden Fall durch eine on-line-Kombination der Gradienten-HPLC in der ersten Dimension und mit der SEC in der zweiten Dimension zugänglich. Zur Untersuchung werden nacheinander Fraktionen von jeweils 200 µl aus der ersten Dimension zur SEC-Messung in die zweite Dimension befördert. Das Befüllen der Transferschleifen geschieht mit einer Flußrate von 150 µl/min. Die Gradiententrennung in der ersten Dimension wird auf der Acrylnitril-Phase durchgeführt. In Abb. 3.27 sind die Ergebnisse der 2D-Konturplots des Rückgratpolymeren PB vor Reaktionsbeginn sowie exemplarisch zwei Ergebnisse der Pfpfrohpdukte Nr. 3 nach 120 min und Nr. 5 nach 480 min wiedergegeben.

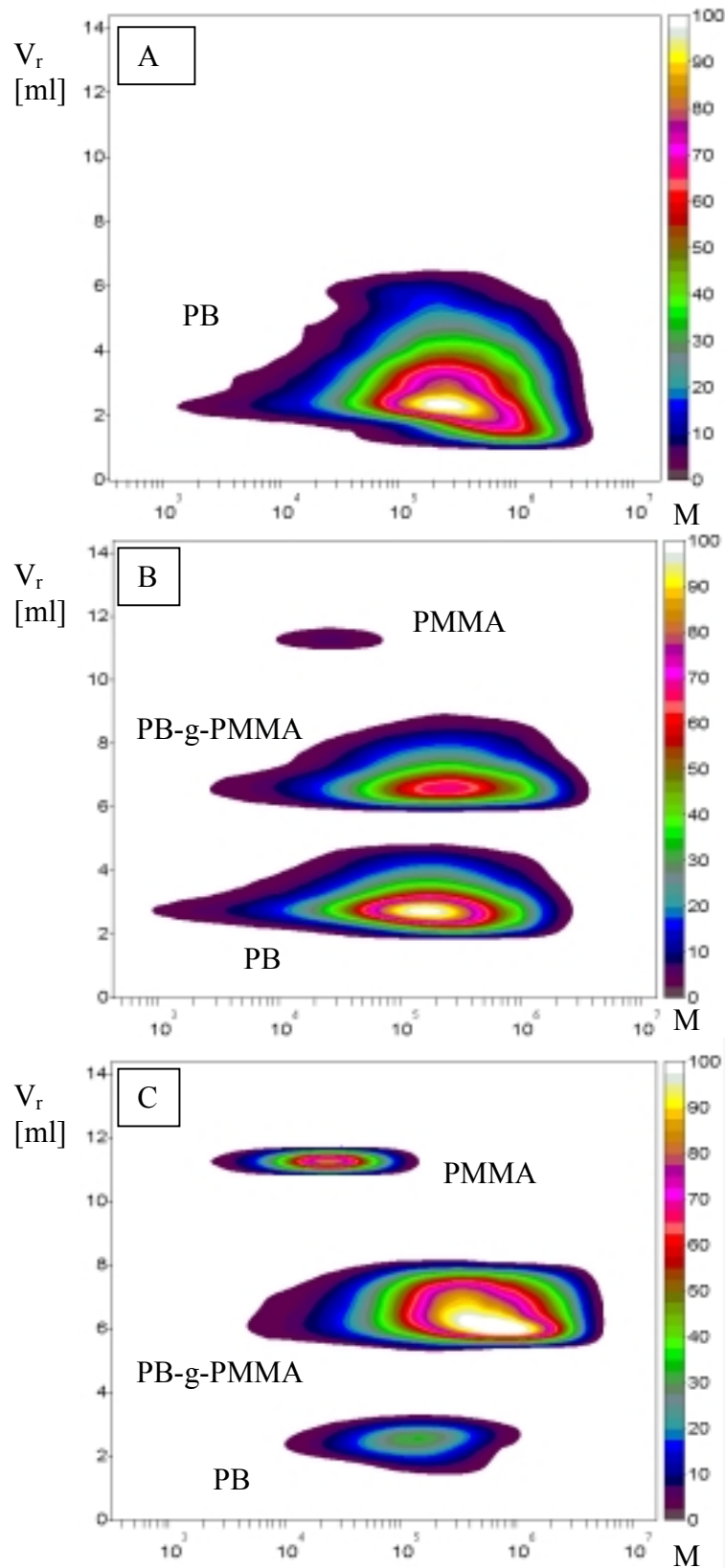


Abb. 3.27. 2D-Konturplot (A) des Rückgratpolymeren PB vor Reaktionsbeginn und der Pfropfrohpunkte (B) Nr. 3 nach 120 min und (C) Nr. 5 nach 480 min; 1. Dimension: Gradienten-HPLC, 2. Dimension: GPC; Detektion: ELSD.



Die gleichen chromatographischen Bedingungen wie bei der Gradienten-HPLC können nicht angewendet werden, weil bei einer niedrigeren Konzentration an Chloroform das Copolymere auf der stationären Phase zurückgehalten wird. Daher ist es erforderlich, um ähnlich wie in Abschnitt 3.2.2 die gleiche Trennung zwischen den Komponenten bei langsamer Flußrate zu erhalten, den Gradient in seiner Zusammensetzung leicht zu verändern. Dies erfolgt durch Erhöhen des Chloroformanteils im Eluenten um 2 Vol.-%, um eine gute Separierung des Pfpfocopolymeren vom PMMA zu erhalten.

Die Proben werden in Chloroform gelöst und 100 µl davon in einen Eluenten aus cHx/CHCl<sub>3</sub> 100:0 (v/v) injiziert. Um eine vollständige Elution des Copolymeren zu gewährleisten, wird nach 10 min isokratischer Elution der Gehalt an Chloroform innerhalb von 10 min linear auf 76 Vol.-% erhöht. Nach weiteren 35 min isokratischer Elution wird der Chloroform-Gehalt linear auf 100 Vol.-% gesteigert, um PMMA von der stationären Phase zu eluieren. Zum Bestimmen der mittleren Molmassen über einen weiten Molmassenbereich wird in der zweiten Dimension eine Linearsäule SDV linXL der Fa. PSS verwendet. Die Flußrate des Eluenten THF beträgt 4 ml/min.

Entlang der Molmassenachse in der zweiten Dimension wird für den Konturplot des PB (Abb. 3.27) in Abhängigkeit von der Verteilung der Rückgratketten ein breites Elutionsprofil erhalten. Die Auswertungen der 2D-Konturplots für die Pfpfocopolymeren und für das PMMA lassen erkennen, daß in der ersten Dimension durch die Gradientenchromatographie nach der chemischen Zusammensetzung getrennt wird. Es erfolgt eine Trennung in der Reihenfolge PB-Homopolymeres, Pfpfocopolymere PB-g-PMMA und PMMA-Homopolymeres, die sich nach den vorangegangenen Untersuchungen in der Gradienten-HPLC leicht den einzelnen Komponenten im Pfpfrohprodukt zuordnen lassen. Zum Pfpfocopolymeren gehört der mittlere Elutionsbereich. Für die hier gezeigten Proben Nr. 3 und Nr. 5 wird entlang der Abszisse ein sehr breiter Elutionsbereich erhalten. Hier werden mit steigender Molmasse Polydispersitäten von 4,3 bzw. 3,5 bestimmt, die aus der Kettenlängenverteilung des Rückgratpolymeren und aus den uneinheitlichen Molmassen der Pfpfäste resultieren.

Entlang den Ordinaten wird für die Pfpfocopolymeren, insbesondere für die Probe Nr. 5, kein scharfes Retentionsvolumen erhalten. Dieses Verhalten ist auf die größere chemische Heterogenität der Pfpfocopolymeren zurückzuführen, da hier die Anzahl und Länge der PMMA-Pfpfäste zugenommen hat. Für die Pfpfrohprodukte werden ähnliche Elutionsprofile beobachtet wie für das in Abschnitt 3.1.5 untersuchte Pfpfrohprodukt EPDM-g-PMMA. Dabei werden in der zweiten Dimension Elutionsbereiche

beobachtet, die parallel zur Achse verlaufen und auf eine molmassenunabhängige Elution hinweisen. Das kann damit erklärt werden, daß die Proben im thermodynamisch guten Lösemittel Chloroform gelöst werden und die Injektion mit einer Anfangszusammensetzung des Gradienten erfolgt, die dem thermodynamisch schlechteren Lösemittel (cHx) für PMMA entspricht.

Der Anteil der PMMA-haltigen Polymeren fällt bei der Anfangszusammensetzung des Eluenten auf der Säule aus und bildet eine separate Gelphase, die auf der Oberfläche der stationären Phase verbleibt und sich, wie in [56] beschrieben, nicht weiter bewegt. Die ausgefällten Polymeren werden wieder in Lösung gebracht, wenn die Lösemittelstärke der mobilen Phase ansteigt, d.h. beim Erhöhen des Gehalts an dem thermodynamisch gutem Lösemittel Chloroform in der mobilen Phase. Dieses Lösen erfolgt jedoch sehr schnell, da die Änderung der Zusammensetzung sehr "steil" verläuft. Die Zeit zum Einstellen des Verteilungsgleichgewichts der gelösten Moleküle zwischen mobiler Phase und stationärer Phase ist ausgesprochen kurz, so daß den Makromolekülen auch in diesem Fall nicht ausreichend Zeit für adsorptive Wechselwirkungen mit der stationären Phase bleibt. Diese werden deshalb annähernd zur gleichen Zeit in Lösung gebracht und bewegen sich mit dem Fluß der mobilen Phase weiter. Dadurch erfolgt eine nahezu molmassenunabhängige Elution der Komponenten. Die Trennung findet hier im wesentlichen durch die Fällung statt, da die Adsorption unter den eingestellten chromatographischen Bedingungen keinen Einfluß auf die gelösten Makromoleküle ausüben kann.

In diesem Fall ist es also mit der Gradienten-HPLC möglich, die Pfpfrohprodukte nach der chemischen Zusammensetzung durch Ausfällen einzelner Komponenten zu trennen, indem das Pfpfcopolymere und PMMA jeweils bei einer bestimmten Zusammensetzung der mobilen Phase wieder in Lösung gehen und daher zu verschiedenen Zeiten getrennt und eluiert werden. Für den Anteil an PMMA wird in der ersten Dimension ein schmaler Elutionsbereich bei ca. 11 ml erhalten.

Tab. 3.12 zeigt die ermittelten Molmassen der Komponenten aus der 2D-Chromatographie.

Tab. 3.12. Molmassen und Anteile der Komponenten aus der 2D-Chromatographie.

Probe	Reaktionszeit [min]	Elutionsbereich	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	P = M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Anteil [%]
PB	Edukt	PB	119.700	379.900	3,2	100
3	120	PB	105.800	264.300	2,5	56
		PB-g-PMMA	116.000	493.600	4,3	42
		PMMA	24.500	30.800	1,3	2
		Gesamt	86.100	370.100	4,3	100
5	480	PB	61.700	179.200	2,9	11
		PB-g-PMMA	173.200	613.100	3,5	77
		PMMA	20.800	31.200	1,5	12
		Gesamt	79.300	447.900	5,6	100

Für die Pfropfcopolymeren wird während der Pfropfreaktion eine deutliche Zunahme der gewichtsmittleren Molmassen beobachtet. Dagegen nimmt der Anteil an Rückgratpolymerem deutlich ab, da zu Beginn der Reaktion bevorzugt die längeren PB-Ketten gepfropft werden. Die für das PB bestimmte Polydispersität von 3,2 bestätigt die breite Verteilung. Gegen Ende der Reaktion wird mit 77 Gew.-% überwiegend Pfropfcopolymeres gebildet. Der Anteil an PMMA steigt im Laufe der Reaktion von 1 % auf 12 % an, wobei die Molmasse nahezu konstant bleibt.

Werden die Ergebnisse aus der SEC-Messung (Tab. 3.10, Abschnitt 3.2.1) den Werten aus der 2D-Chromatographie in Tab. 3.12 gegenübergestellt, dann läßt sich erkennen, daß für die Gesamtmolmassen aus der zweidimensionalen Chromatographie höhere Werte berechnet werden. Dieser Effekt kann auf die verschiedenen verwendeten Detektionsarten zurückzuführen sein. Für die Auswertung der 2D-Chromatographie wird der ELSD verwendet, der die Homopolymeren mit einem recht unterschiedlichen Response detektiert (Abschnitt 3.2.2). In der SEC wird jedoch mit Hilfe des RI-Detektors gemessen. Im Hinblick auf die Bildung von PMMA-Homopolymeren zeigt der Vergleich zur EPDM-Pfropfung, daß der Anteil an PMMA bei der PB-Pfropfung mit 12 % deutlich niedriger liegt. Die Kalibrierung zur Bestimmung der mittleren Molmassen erfolgt auf der Basis engverteilter PMMA-Standards.

Durch die geeignete Wahl der Trennbedingungen in der ersten Dimension der 2D-Chromatographie ist es also möglich, nach der chemischen Zusammensetzung zu trennen und ausführliche Informationen zu den Reaktionsprodukten bezüglich der Molmassen zu bekommen. Diese Aussagen können mittels einer isokratischen Elutionsmethode oder einer kontinuierlichen Gradienten-HPLC nicht erhalten werden.

### 3.2.4 Kopplung der Gradienten-HPLC mit der FTIR-Spektroskopie

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Ppropfcopolymeren wird anhand der on-line-Kopplung der Gradienten-HPLC mit der FTIR-Spektroskopie vorgenommen. Ziel ist es, den Anteil an PMMA im Ppropfcopolymeren mit der FTIR-Spektroskopie zu bestimmen. Die quantitative Auswertung der FTIR-Spektren erfolgt unter Verwendung einer mit dem FTIR-Spektrometer aufgenommenen Kalibrierung, die mit unterschiedlichen PB/PMMA-Mischungen durchgeführt wird. Diese Mischungen werden als Polymerfilme auf der Germaniumscheibe mit dem FTIR-Spektrometer vermessen. Zum Auswerten dienen die Höhenverhältnisse der Carbonylbande des PMMA bei  $1733\text{ cm}^{-1}$  und der 1,4-trans-Einheiten des PB bei  $966\text{ cm}^{-1}$  [108] (Abb. 3.28). Für die Messungen werden die gleichen chromatographischen Bedingungen in der HPLC verwendet, wie in Abb. 3.24 beschrieben.

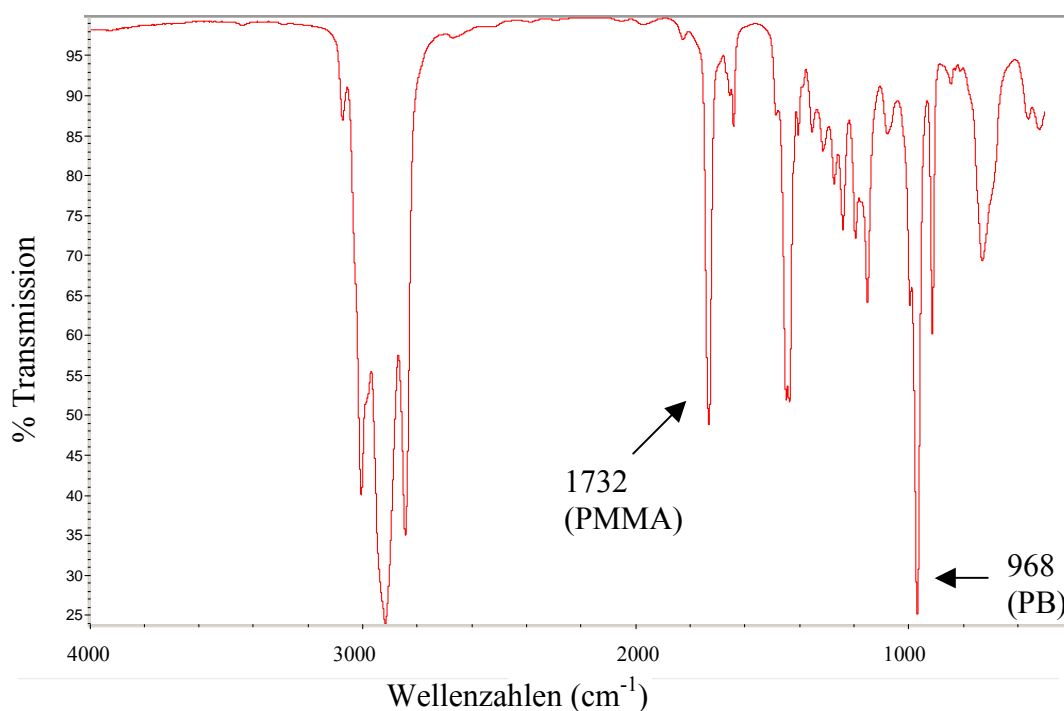


Abb. 3.28. IR-Spektrum des Ppropfcopolymeren Nr. 4 nach 240 min bei einer Elutionszeit von 6 min (Polymerfilm auf der Germaniumscheibe).

Beim Auftragen der Höhenverhältnisse der Carbonylbande zur Bande der 1,4-trans-Einheiten gegen die Massenanteile an PMMA wird eine Kalibrierung mit s-förmigem Kurvenverlauf erhalten (Abb. 3.29).

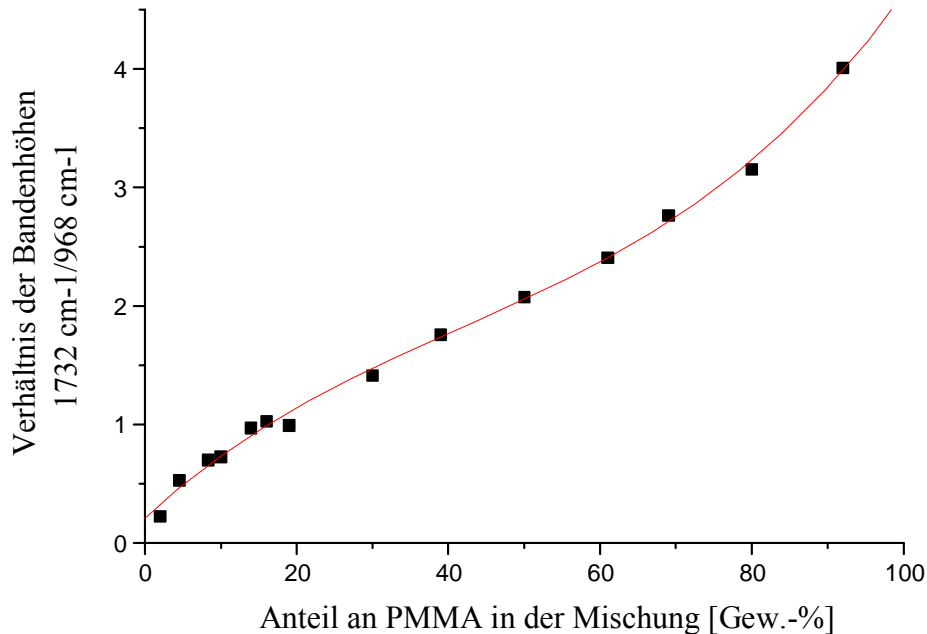


Abb. 3.29. Kalibrierung zur quantitativen Auswertung der Konzentration an PMMA mit der FTIR-Spektroskopie.

Exemplarisch sind in Abb. 3.30 die aus den Auftragungen auf der Germaniumscheibe resultierenden Gram-Schmidt-Rekonstruktionen der Proben Nr. 2 und Nr. 5 dargestellt. Ergänzend ist der Konzentrationsverlauf an PMMA (■) im Pfpfocopolymeren über den entsprechenden Peak bei einer Elutionszeit von 6 min aufgeführt. Gut zu erkennen ist die Änderung der Zusammensetzung der Pfpfocopolymeren mit der Elutionszeit, da der Gehalt an PMMA innerhalb dieses Elutionsbereiches steigt. Aus der Kalibrierung können für die Proben Nr. 2 bis Nr. 5 über die Verhältnisse der Bandenhöhen die Anteile an PMMA im Pfpfocopolymeren bestimmt werden.

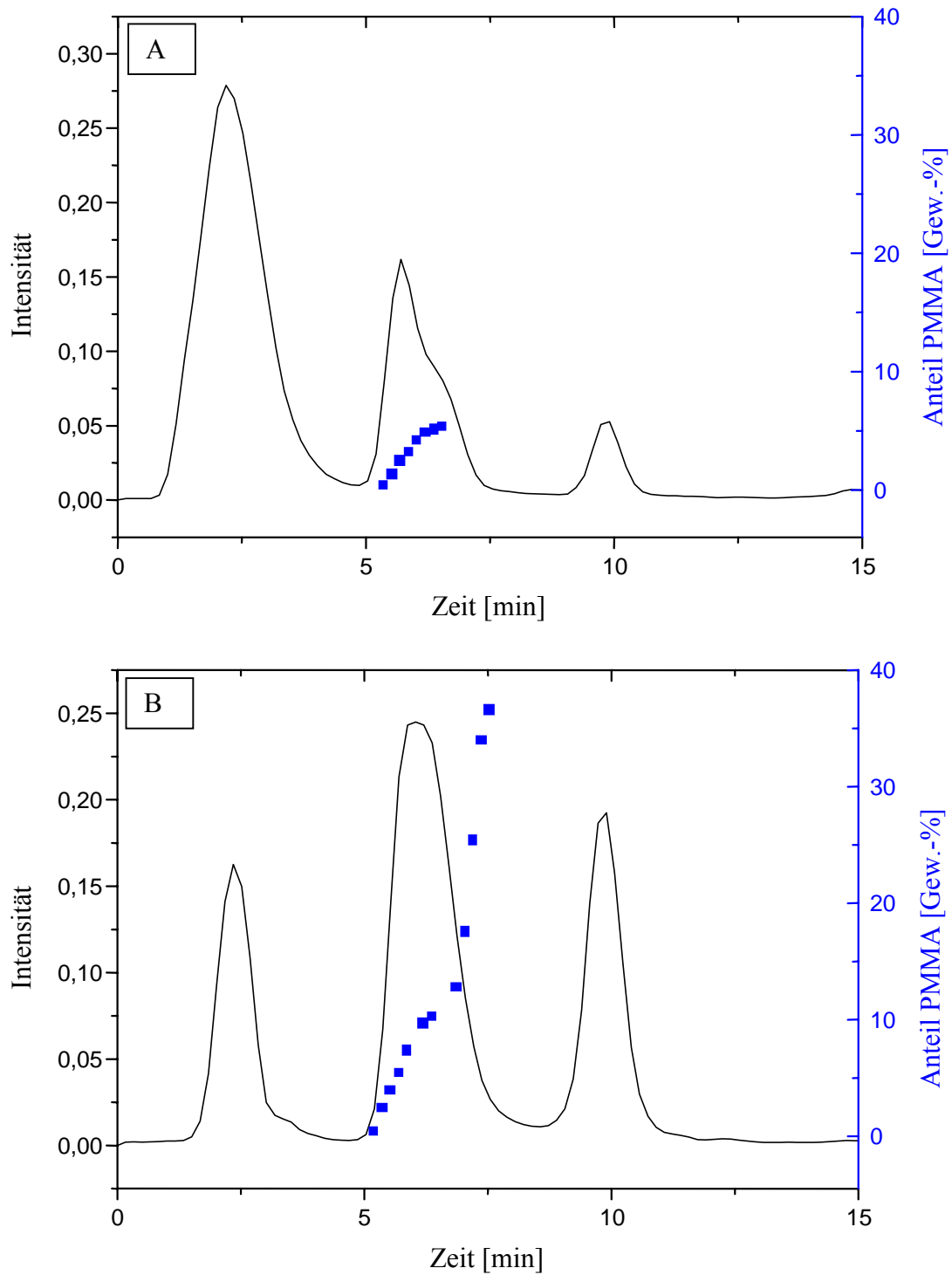


Abb. 3.30. Gram-Schmidt-Rekonstruktion der Pfropfroheprodukte (A) Nr. 2 und (B) Nr. 5 sowie der Verlauf des PMMA-Gehalts (■) im Pfropfcopolymeren über die Elutionszeit.

Zur Überprüfung der Meßdaten aus der FTIR-Spektroskopie werden die Pfropfroheprodukte mit der Gradienten-HPLC fraktioniert und der Anteil an Pfropfcopolymeren

mittels  $^1\text{H}$ -NMR analysiert. Abb. 3.31 zeigt exemplarisch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Probe Nr. 4 mit den zur Auswertung verwendeten Integralen.

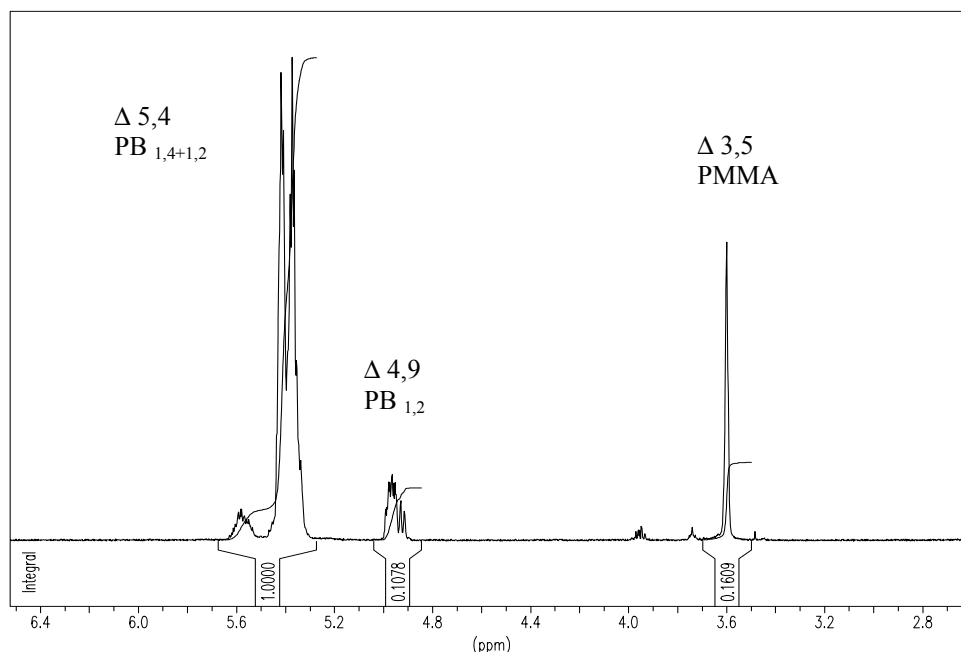


Abb. 3.31.  $^1\text{H}$ -NMR des PB-g-PMMA Nr. 4 nach 240 min.

Zum Bestimmen des Anteils an PB im Pfropfcopolymeren sind zwei NMR-Integrale zu berücksichtigen, das Integral aus dem Methinproton der 1,2-Vinyl-Verknüpfung und aus den zwei Methinprotonen der 1,4-cis/trans-Einheiten bei  $\delta = 5,4$  ppm sowie das Signal der Methylenprotonen der 1,2-Vinyl-Verknüpfung bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 4,9$  ppm. Der Anteil an PMMA kann durch das NMR-Integral der Methylesterprotonen bei  $\delta = 3,6$  ppm bestimmt werden. Es werden nur die letzten drei Proben Nr. 3 bis Nr. 5 mittels der HPLC fraktioniert und mit der  $^1\text{H}$ -NMR untersucht. Die aus dem Verhältnis der normierten Integrale ermittelte Zusammensetzung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sowie die Ergebnisse aus der Gradienten-HPLC-FTIR-Kopplung sind in Tab. 3.13 zu finden.

Für die Probe Nr. 1 kann der Anteil an PMMA nicht mittels FTIR-Spektroskopie bestimmt werden, da die aufgetragene Mengen auf der Germaniumscheibe zu gering ist, um eine Auswertung über die Bandenhöhen vornehmen zu können.

Tab. 3.13. Massenanteile an PMMA im Pfropfcopolymeren, bestimmt durch HPLC-FTIR-Kopplung und HPLC-Fraktionierung mit anschließender  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse.

Probe	Reaktionszeit [min]	PMMA in PB-g-PMMA HPLC-FTIR-Kopplung [Gew.-%]	PMMA in PB-g-PMMA HPLC-Fraktionierung/NMR [Gew.-%]
1	30	-	-
2	60	5	-
3	120	12	14
4	240	19	20
5	480	37	33

Die gefundenen Anteile an PMMA mittels der HPLC-FTIR-Kopplung und aus der HPLC-Fraktionierung stimmen gut überein. Für die Ergebnisse der Probe Nr. 5 ergeben sich etwas größere Abweichungen zwischen den Gewichtsanteilen.

Im nächsten Schritt erfolgt nun die Berechnung der Massen für die einzelnen Komponenten im Pfropfprodukt. Anschließend werden aus den Daten die Pfropfparameter für die Copolymeren ermittelt. Die Berechnung wird am Beispiel der Pfropfcopolymeren PB-g-PMMA Nr. 4 und Nr. 5 gezeigt. Tab. 3.14 enthält die berechneten Massen für das nicht gepfropfte PB ( $m_{\text{hPB}}$ ), für die nicht gepfropften PMMA-Ketten ( $m_{\text{hPMMA}}$ ) und für die Pfropfcopolymeren PB-g-PMMA ( $m_{\text{gPB}} + m_{\text{gPMMA}}$ ) aus der Gradienten-HPLC.

Tab. 3.14. Berechnete Massen aus der Gradienten-HPLC für die Komponenten der Proben Nr. 4 und Nr. 5.

Probe	$m_{\text{hPB}}$ [mg]	$m_{\text{hPMMA}}$ [mg]	$m_{\text{gPB}} + m_{\text{gPMMA}}$ [mg]	Gesamtmasse [mg]
Nr. 4	0,85	0,20	2,08	3,13
Nr. 5	0,34	0,30	2,01	2,64



Die Massen für die PMMA-Pfropfäste ( $m_{\text{gPMMA}}$ ) werden aus der FTIR-Spektroskopie als auch aus der HPLC-Fraktionierung mit anschließender  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse erhalten (Tab. 3.15).

Tab. 3.15. Berechnete Massen des gepfropften PMMA aus der FTIR-Spektroskopie und der HPLC-Fraktionierung mit  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse für die Proben Nr. 4 und Nr. 5.

Probe	Methode	$m_{\text{gPMMA}}$ [mg]
Nr. 4	FTIR-Spektroskopie	0,40
	HPLC-Fraktionierung	0,42
Nr. 5	FTIR-Spektroskopie	0,72
	HPLC-Fraktionierung	0,64

Mit den berechneten Werten in Tab. 3.14 und Tab. 3.15 erfolgt nun die Bestimmung der in Abschnitt 3.1 eingeführten Ppropfparameter und der Ppropfastzahlen für die untersuchten Proben.

Die notwendige zahlenmittlere Molmasse des gepfropften PB kann experimentell nicht ermittelt werden. Die Berechnung der Ppropfastzahl  $N_{\text{H}}$  kann aber aus der Ppropfastzahl  $N_{\text{G}}$  berechnet werden (siehe Gl. 3.11, Abschnitt 3.1.6).

Die Molmasse der PMMA-Pfropfäste entspricht der Molmasse des zeitgleich gebildeten PMMA-Homopolymeren. Aus diesem Grunde wird für  $M_{\text{n(gPMMA)}}$  die zahlenmittlere Molmasse des PMMA ( $M_{\text{n}} = 30.700 \text{ g/mol}$ ) verwendet. Für das Rückgratpolymere wird die zahlenmittlere Molmasse des Ausgangs-PB ( $M_{\text{n}} = 161.400 \text{ g/mol}$ ) eingesetzt.

Tab. 3.16 enthält die berechneten Ppropfparameter und Ppropfastzahlen für die Proben Nr. 4 und Nr. 5.

Tab. 3.16. Ppropfparameter und Ppropfastzahlen aus der Gradienten-HPLC-FTIR-Untersuchung und der  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse für die Proben Nr. 4 und Nr. 5.

Probe	Methode	$P_{\text{G}}$	$P_{\text{H}}$	$N_{\text{G}}$	$N_{\text{H}}$	$P_{\text{A}}$ [%]	$P_{\text{E}}$ [%]
Nr. 4	FTIR	0,16	0,24	0,84	1,84	66	66
	NMR	0,17	0,25	0,89	1,89	68	66
Nr. 5	FTIR	0,44	0,56	2,31	3,31	71	79
	NMR	0,38	0,47	2,00	3,00	69	80

Die auf die gesamte zahlenmittlere Molmasse des PB bezogene Pfcopfastzahl für die Probe Nr. 4 beträgt  $0 < N_G < 1$ , d.h. nicht jede PB-Rückgratkette trägt einen PMMA-Pfcopfast. Für die zum Ende der Reaktion entnommene Probe Nr. 5 werden Pfcopfastzahlen  $N_G \geq 2$  erhalten, d.h. die Rückgratketten tragen im Mittel zwei oder mehr Pfcopfäste.

Die tatsächlich gepfcopften PB-Rückgratketten während der Reaktion besitzen einen oder zwei Pfcopfäste ( $1 < N_H < 2$ ). Zum Ende der Reaktion werden Rückgratketten mit mindestens drei Pfcopfästen ( $N_H \geq 3$ ) erhalten. Mit fortlaufender Zeit steigt der Anteil an gepfcopftem PMMA im Pfcopfroprodukt, daher nimmt die Pfcopfausbeute ( $P_A = 71\%$  bzw.  $69\%$ ) zu. Die Pfcopfausbeute ist ein Maß für die Effektivität der Pfcopfmethode. Der Pfcopferfolg des gepfcopften PB bezogen auf das gesamte Rückgratpolymere beträgt  $P_E = 79\%$  bzw.  $80\%$ .

Diese Differenz ist wahrscheinlich auf die schon in Abschnitt 3.1.6 bei der Pfcopfung von EPDM beschriebene Phasenseparation zurückzuführen.

### 3.3 Synthese und Charakterisierung von PB-g-PS

Ein klassisches Beispiel der Pfcopfung von PS auf eine Polymergrundlage ist die radikalische Polymerisation von Styrol in Gegenwart von gelöstem PB zur Herstellung von schlagzähmodifiziertem PS [109-117]. Als Pfcopfgrundlage für die Synthese wird das schon in Abschnitt 3.2 beschriebene PB der Fa. Aldrich verwendet. Für die Reaktion werden Styrol und PB im Gewichtsverhältnis 6:1 eingesetzt [100]. Während der Synthese werden aus dem Reaktionsgemisch mit fortlaufender Zeit insgesamt sieben Proben entnommen, um auch hier eine Charakterisierung der einzelnen Stufen der Pfcopfung durchzuführen. Am Ende der Untersuchungen sollte es möglich sein, aus den Ergebnissen der Chromatographie und Spektroskopie Aussagen zu den Pfcopfparametern dieser Reaktion machen zu können. In Abschnitt 3.2 werden analytische Verfahren erarbeitet, die eine umfangreiche Charakterisierung der komplexen Pfcopfroprodukte aus PB und MMA ermöglichen.

Diese Methoden werden nun für die Untersuchung der Reaktionsprodukte aus PB und Styrol angewendet. Zur Charakterisierung dieser komplexen Mischung sind jedoch Modifizierungen der Verfahren notwendig, da auch hier zur Quantifizierung die Komponenten vollständig voneinander getrennt sein müssen. Die bei der Reaktion erhaltenen Produkte, d.h. der Anteil an nicht gepfcopftem PB sowie der Anteil an Homopolymeren aus dem aufzupfcopfenden Monomeren Styrol und an Pfcopfcopolymeren werden im

ersten Schritt mit Hilfe der SEC untersucht, um Informationen zur Molmassenverteilung zu erhalten.

### 3.3.1 Größenausschlußchromatographie

Die Untersuchung der Pfropfrohprodukte mittels der SEC erfolgt mit einer Kombination von drei Mischbett-Säulen (wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben) auf der Basis von vernetztem Polystyrol. Als Eluent wird THF gewählt. In Abb. 3.32 sind die SEC-Elugramme der Pfropfgrundlage PB sowie die der Pfropfrohprodukte Nr. 1 nach 30 min und Nr. 7 nach 480 min dargestellt. Die Detektion erfolgt mit einem UV-Detektor bei 260 nm und einem Differentialrefraktometer. Der UV-Detektor detektiert selektiv PS bei einer Wellenlänge von 260 nm, da PB in diesem Bereich UV-inaktiv ist. Für die beiden Pfropfrohprodukte Nr. 1 und Nr. 7 zeigt der Vergleich der RI- und UV-Elugramme, daß während der Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Polybutadien PS-Homopolymeres gebildet wird.

Die Konzentrationsprofile der beiden Detektoren zeigen eine bimodale Verteilung im Chromatogramm. Der weniger hochmolekulare Peak ist auf die Bildung von nicht gepfropftem PS zurückzuführen, der hochmolekulare Peak setzt sich aus dem PB-haltigen Pfropfcopolymeren sowie aus nicht gepfropftem Rückgratpolymeren zusammen. In Abhängigkeit vom Styrolumsatz ist zu beobachten, daß mit fortschreitender Reaktionszeit die Homopolymerisation des Styrols gegenüber der Bildung des Pfropfcopolymeren bevorzugt wird. Die breiten Elutionspeaks weisen auf breite Molmassenverteilungen hin.

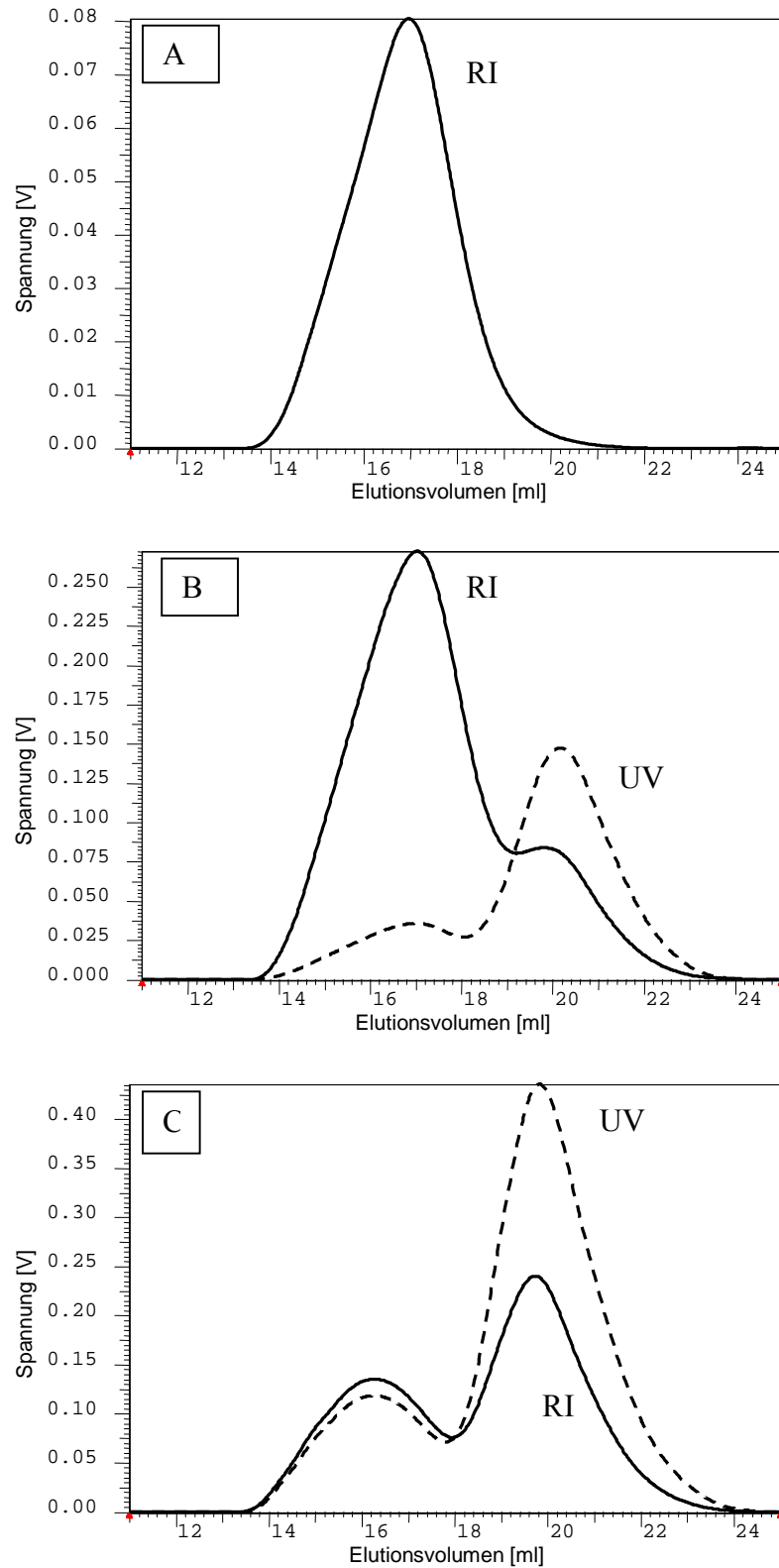


Abb. 3.32 SEC-Chromatogramme (A) des Rückgratpolymeren PB vor Reaktionsbeginn sowie der Pfropfrohpunkte (B) Nr. 1 nach 30 min und (C) Nr. 7 nach 480 min; stationäre Phase: PL Gel Mixed-B+C+D; Eluent: THF; Flußrate: 1 ml/min; Detektion: - - - UV 260 nm, — RI.

Die Berechnung der Molmassen erfolgt auf der Basis einer Kalibrierung mit engverteilten PS-Standards (Tab. 3.17).

Tab. 3.17. Mittlere Molmassen der Pfropfroprodukte.

Probe	Reaktionszeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]
PB	Edukt	135.500	300.400
1	30	53.900	263.600
2	60	44.000	270.700
3	120	34.600	234.900
4	180	28.600	223.600
5	240	25.100	210.900
6	360	25.600	208.500
7	480	25.000	198.900

Im Hinblick auf die gewichtsmittleren Molmassen ist zum Ende der Polymerisation eine deutliche Abnahme der Molmassen zu erkennen. Im Laufe der Reaktion steht zum Pfropfen weniger Rückgratpolymeres zur Verfügung, weil der Anteil an ungepfropftem Polymeren abnimmt. Es wird daher zunehmend homopolymeres PS gebildet. Diese weniger hochmolekularen Ketten führen zu kleineren Werten für die Gesamtmolmassen.

Da methodenbedingt mit der SEC keine weitere Auftrennung in die einzelnen Komponenten möglich ist, wird im zweiten Schritt die Charakterisierung der Reaktionsprodukte mit der Gradienten-HPLC durchgeführt.

### 3.3.2 Gradientenchromatographie

Eine detaillierte Untersuchung der einzelnen Produkte ist nur mit einer vollständigen Trennung und Analyse der einzelnen Komponenten im Pfropfroprodukt möglich. Zum Lösen dieses Trennproblems wird eine neue Gradientenmethode erarbeitet, die es erlaubt, durch stufenweise Änderung der Zusammensetzung der mobilen Phase eine Separierung der Komponenten nach der chemischen Zusammensetzung vorzunehmen. Für eine derartige Trennung wird als polare stationäre Phase ein vernetztes Polyacrylnitril der Fa. PSS (PSS ANIT) eingesetzt.

Um nach steigendem Gehalt an PS zu trennen, wird als mobile Phase eine Mischung aus Cyclohexan und Chloroform verwendet. Cyclohexan ist ein thermodynamisch gutes Lösemittel für PB und Chloroform ein gutes Lösemittel für PS. Beide Lösemittel lösen auch die jeweils andere Komponente, so daß sich die Pfropfroprodukte im kompletten

Zusammensetzungsbereich der binären mobilen Phase lösen. Die chromatographische Trennung dürfte daher im wesentlichen auf adsorptiven Wechselwirkungen der Polymeren mit der stationären Phase beruhen.

Die Proben werden in 100 Vol.-% Cyclohexan gelöst. Zum Trennen der Komponenten wird der Gradient mit 100 Vol.-% Cyclohexan gestartet. Hier kann zunächst das in Cyclohexan (cHx) besser lösliche PB abgetrennt werden. Nach 2 min isokratischer Elution wird die Stärke des Eluenten durch einen zunehmenden Anteil an Chloroform auf 16 Vol.-% in 2 min linear so erhöht, daß das Pfropfcopolymere von der stationären Phase eluiert wird. Beim weiteren Erhöhen des Chloroformanteils auf 100 Vol.-% erfolgt die Elution des auf der stationären Phase zurückgehaltenen Polystyrols. Anschließend werden die Ausgangsbedingungen wieder hergestellt. In Abb. 3.33 ist der Gradientenverlauf für die Trennung von PB/PB-g-PS/PS dargestellt.

Eine ähnliche Trennung von Styrol-Butadien-Copolymeren auf einer Acrylnitril-Phase führten Sato et al. [118] mit der Gradienten-HPLC durch. Cools et al. [119] nahmen die Trennung nach der chemischen Zusammensetzung von Copolymeren aus Styrol und Butadien auf einer C<sub>18</sub>-Phase vor.

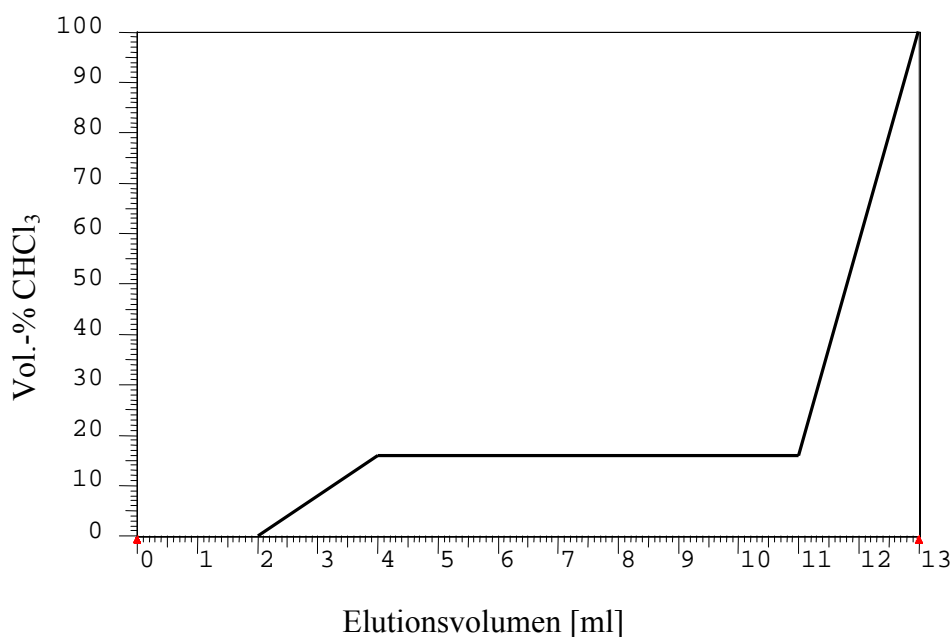


Abb. 3.33. Verlauf des verwendete Gradienten für die Trennung von PB/PB-g-PS/PS. Eluent: cHx/CHCl<sub>3</sub> (v/v) 1 ml/min; 2 min 100:0, 2 min linear auf 16 Vol.-% CHCl<sub>3</sub>, 7 min 16 Vol.-% CHCl<sub>3</sub>, 2 min linear auf 100 Vol.-% CHCl<sub>3</sub>.

Abb. 3.34 zeigt in einer Überlagerung exemplarisch die Chromatogramme von vier Pfropfroprodukten mit dem beschriebenen Gradienten.

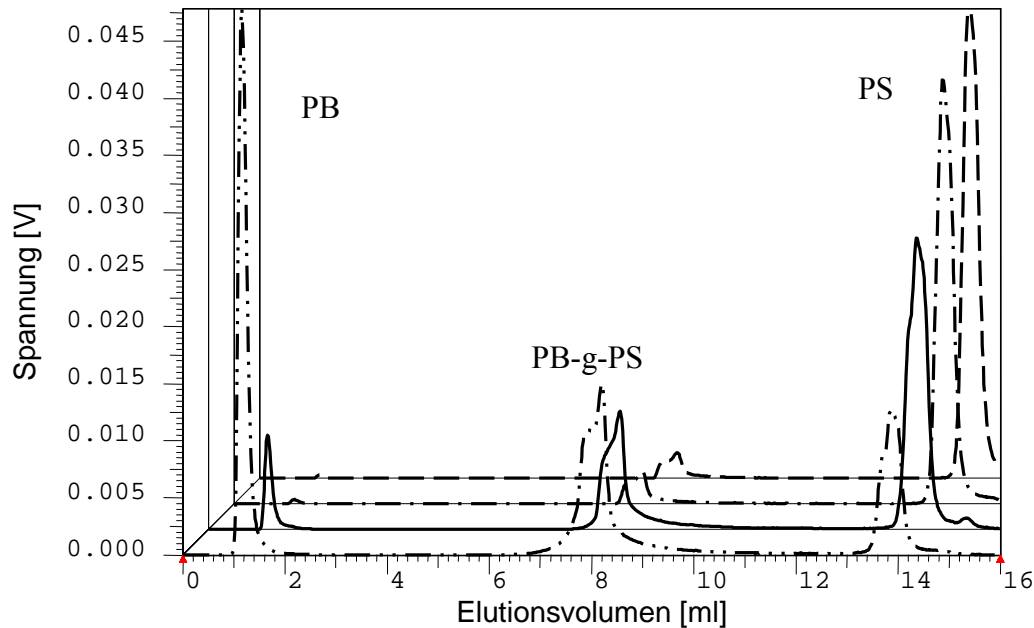


Abb. 3.34. Gradientenchromatographie der Pfropfroprodukte; -.-.- Nr. 1 nach 30 min, — Nr. 3 nach 120 min, \_.\_.\_ Nr. 5 nach 240 min, --- Nr. 7 nach 480 min; Detektion: ELSD.

Das ungepfropfte PB wird unter den gewählten chromatographischen Bedingungen vor dem Lösemittelpeak bei 1,1 ml im SEC-Modus eluiert. Für das Pfropfcopolymere bei einem Retentionsvolumen von 8 ml wird ein bimodaler Elutionsbereich erhalten. Möglicherweise ist dies auf die Verteilung von Anzahl und Länge der Polystyrolketten im Pfropfcopolymeren zurückzuführen. Durch adsorptive Wechselwirkungen mit der stationären Phase wird PS zurückgehalten und als letzte Komponente von der stationären Phase eluiert. Die bevorzugte Bildung von PS wird durch die SEC bestätigt, wo die weniger hochmolekulare Komponente in Form eines zweiten Peaks bei höheren Elutionsbereich in den Elugrammen der Abb. 3.32 zu erkennen ist.

Der Anteil an Rückgratpolymeren und Pfropfcopolymeren wird dagegen stark reduziert. Um die Massenanteile an PB und nicht gepfropftem PB zu bestimmen, werden verschiedene Konzentrationen von PS- und PB-Proben mit dem ELSD zum Erstellen einer Kalibrierung gemessen. Aus den erhaltenen Geraden (Abb. 3.35) und mit Hilfe der Peakflächen im Chromatogramm können die Konzentrationen bestimmt werden.

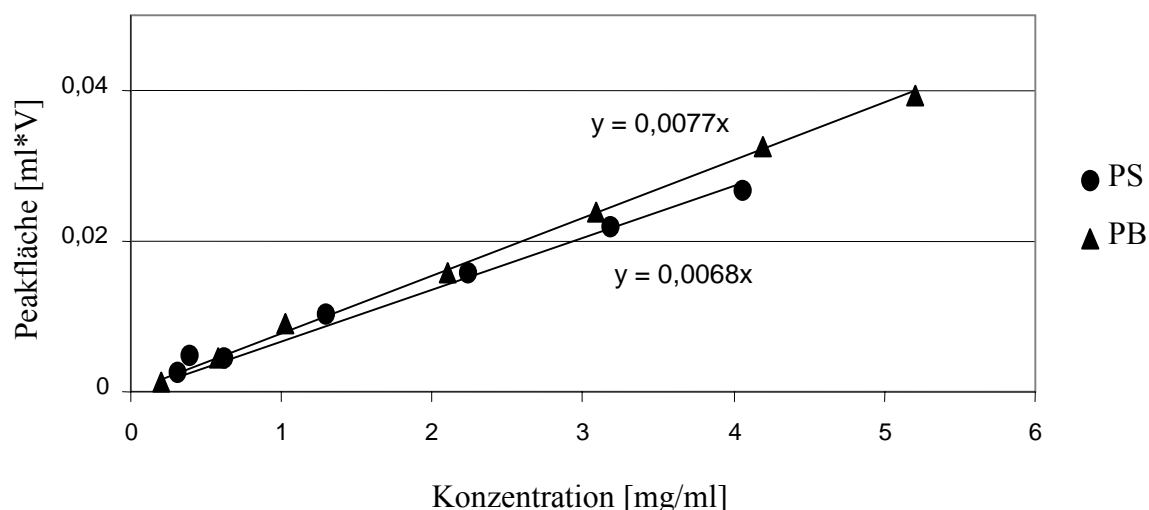


Abb. 3.35. Konzentrationskalibrierung von PS und PB zum Bestimmen der Massenanteile aus den Peakflächen. Detektion: ELSD.

Eine Übersicht über die aus den Elutionsflächen bestimmten Massenanteile an PS und gepfropftem Rückgratpolymeren ist in Tab. 3.18 zu sehen.

Tab. 3.18. Massenanteile der Komponenten in den Pfropfrohprodukten, bestimmt durch Gradientenchromatographie.

Probe	Reaktionszeit [min]	Anteil PB [Gew.-%]	Anteil PB-g-PS [Gew.-%]	Anteil PS [Gew.-%]
1	30	40	31	29
2	60	22	36	42
3	120	7	30	63
4	180	2	24	74
5	240	1	24	75
6	360	-	18	82
7	480	-	15	85

Die Aufstellung zeigt, daß für die letzten beiden Proben keine Auswertung für den PB-Anteil vorgenommen werden kann. Weil der Anteil an nicht gepfropftem PB im Laufe der Reaktion schnell abnimmt, wird bei einem Elutionsvolumen von 1 ml im Konzentrationsprofil des ELSD für das PB nach 360 min Reaktionszeit kein Peak mehr detektiert. Die Auswertung bestätigt, daß der Massenanteil des Copolymeren im Vergleich zum PS mit steigenden Styrolumsatz stark abnimmt. Schon frühere Untersuchungen von Fischer [100] zeigten im Spätstadium der Reaktion eine bevorzugte Bildung des Styrol-Homopolymeren. Dies kann zum einen mit der abnehmenden Verfügbarkeit an Rück-



gratpolymeren mit fortschreitender Reaktionszeit erklärt werden und zum anderen mit der zunehmenden Viskosität des Reaktionsmediums.

Aus den Ergebnissen in Tab. 3.18 ist zu erkennen, daß Styrol nicht so effizient auf PB gepfropft werden kann wie MMA. Ein Vergleich mit den Anteilen an MMA-Homopolymeren nach 480 min Reaktionszeit (Tab. 3.11, Abschnitt 3.2.2) macht deutlich, daß bei der Pfpfung von Styrol auf PB am Ende der Polymerisation PS als Hauptkomponente vorliegt. Damit kann gezeigt werden, daß für ein komplexes Pfpfrohpprodukt aus Styrol und PB mit Hilfe der erarbeiteten Gradientenelution die vollständige Trennung der Reaktionsprodukte möglich ist. Im nächsten Schritt erfolgt mit Hilfe der zweidimensionalen Chromatographie die Trennung der Produkte nach chemischer Heterogenität und Molmasse.

### 3.3.3 2D-Flüssigchromatographie

Aus der ersten Dimension werden nacheinander Fraktionen von jeweils 200 µl zur SEC-Messung mit einer Flußrate von 100 µl/min in die zweite Dimension befördert. Für die Gradienten-HPLC wird eine Acrylnitril-Phase verwendet. Um die gleiche Trennung zwischen den Komponenten bei langsamer Flußrate zu erhalten, muß der Gradient in seiner Zusammensetzung leicht verändert werden. Der Chloroformanteil wird zur Isolierung des Pfpfocopolymeren im Eluenten um 8 Vol.-% erhöht, da bei einer niedrigeren Konzentration an Chloroform das Copolymere und PS auf der stationären Phase zurückgehalten werden.

Die Proben werden in cHx gelöst; 100 µl der Lösung werden in einer mobilen Phase aus cHx/CHCl<sub>3</sub> 100:0 (v/v) injiziert. Um eine vollständige Elution des Copolymeren zu gewährleisten, wird der Gehalt an Chloroform nach 21 min isokratischer Elution innerhalb von 20 min linear auf 24 Vol.-% erhöht. Nach weiteren 70 min isokratischer Elutionszeit wird der Chloroform-Gehalt linear auf 100 Vol.-% gesteigert, um das PS von der stationären Phase zu eluieren. Zum Bestimmen der mittleren Molmassen über einen weiten Molmassenbereich wird in der zweiten Dimension eine Linearsäule von PSS SDV linXL verwendet. Die Flußrate des Eluenten THF beträgt 4 ml/min. In Abb. 3.36 werden die Ergebnisse für PB und zwei Pfpfrohpprodukte Nr. 1 und Nr. 3 als 2D-Konturplot gezeigt.

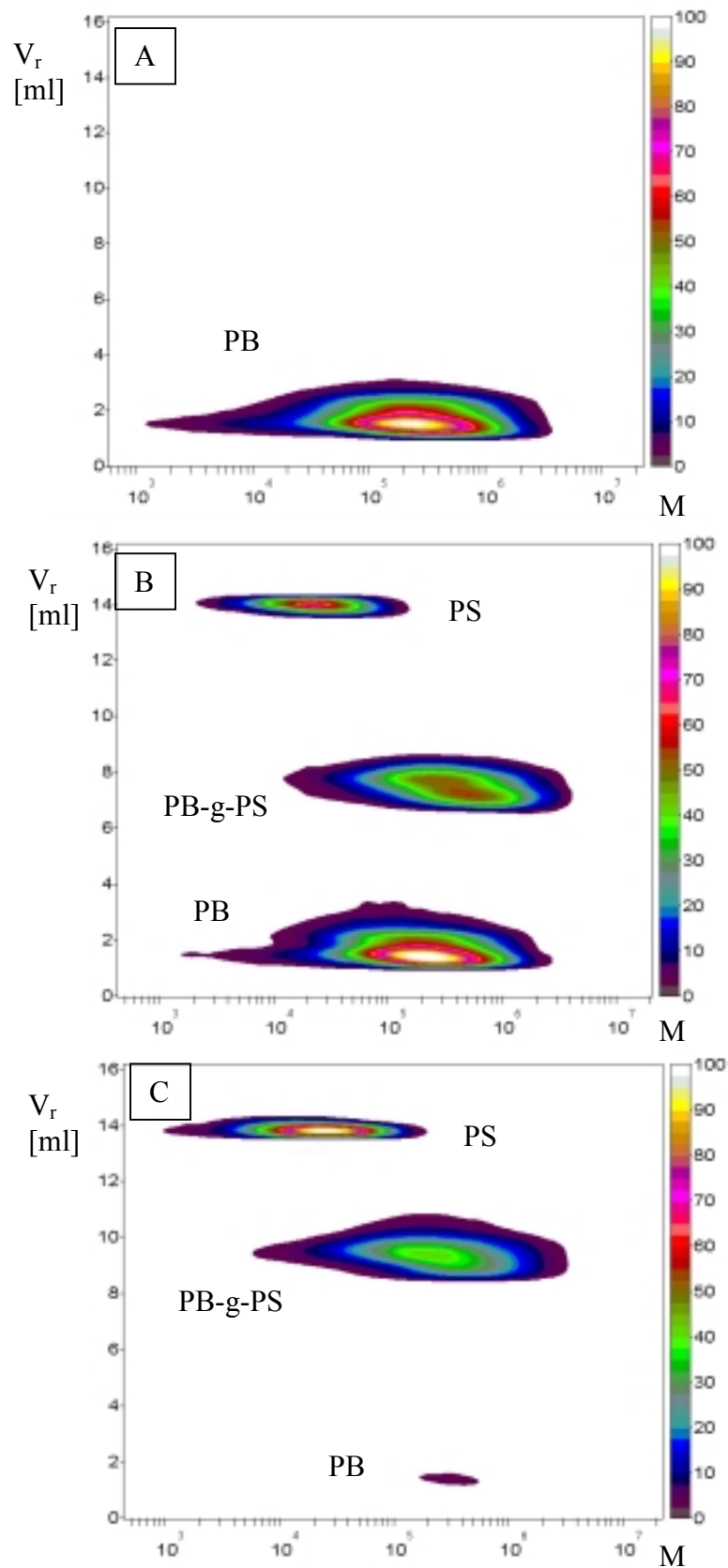


Abb. 3.36. 2D-Konturplots (A) des Rückgratpolymeren PB und der Pfropfroprodukte (B) Nr. 1 nach 30 min und (C) Nr. 3 nach 120 min; 1. Dimension: Gradienten-HPLC, 2. Dimension: GPC; Detektion: ELSD.

In der ersten Dimension werden drei getrennte Elutionsbereiche für die Produkte erhalten. Die Zuordnung erfolgt wieder mit Hilfe der vorangegangenen Untersuchungen mittels Gradientenchromatographie.

Im 2D-Konturplot für das Rückgratpolymere ist vor Beginn der Pfropfreaktion in der zweiten Dimension eine breite Molmassenverteilung zu erkennen. Aus den 2D-Konturplots der Produkte nach verschiedenen Reaktionszeiten läßt sich für das Rückgratpolymere eine Abnahme der Massenanteile während der Reaktion beobachten. Nach 120 min Reaktionszeit liegt nur noch wenig Polybutadien vor, da der größte Teil gepfropft wird.

Der mittlere Elutionsbereich wird dem Copolymeren zugeordnet. Die Betrachtung der Ergebnisse aus der 2D-Chromatographie für die Elutionsvolumina der Copolymeren macht deutlich, daß für die Probe Nr. 3 nach 120 min ein größeres Retentionsvolumen erhalten wird. Dieser Effekt läßt sich damit erklären, daß mit zunehmender Polymerisationszeit die Anzahl und die Länge der gepfropften Polystyroläste im Copolymeren steigt. Die Elution des Copolymeren erfolgt daher erst bei einem höheren Anteil an Chloroform in der mobilen Phase. Für die Pfropfcopolymeren und für das PS werden schmale und nahezu parallel zur Abszisse verlaufende Elutionsbereiche in der ersten Dimension erhalten. Die Breite des Elutionsbereiches der Copolymeren in der zweiten Dimension wird mit steigender Polydispersität wesentlich größer. Beide Beobachtungen deuten darauf hin, daß die adsorptiven Wechselwirkungen der Makromoleküle mit der stationären Phase unter den gewählten chromatographischen Bedingungen "ignoriert" werden. Da die Reaktionsprodukte in der gesamten Zusammensetzung der mobilen Phase löslich sind, kann es sich im vorliegenden Fall nicht um eine Fällungschromatographie handeln. Eine mögliche Erklärung liegt hier in der raschen Änderung der Zusammensetzung der mobilen Phase vom thermodynamisch schlechteren Lösemittel Cyclohexan für PS zum guten Lösemittel Chloroform. Die PS-Pfropfäste im Pfropfcopolymeren werden daher praktisch zur gleichen Zeit von der polaren stationären Phase eluiert, unabhängig von der Anzahl und Länge der gepfropften Äste. Der gesamte Elutionsbereich des Pfropfcopolymeren und des PS-Homopolymeren wird mehr oder weniger "zusammengeschoben", und die Elution erfolgt dadurch scheinbar unabhängig von der Molmasse.

In Tab. 3.19 sind die berechneten Molmassen aus der zweidimensionalen Chromatographie aufgeführt. Die Kalibrierung der SEC erfolgt auf der Basis von engverteilten PS-Standards.

Tab. 3.19. Mittlere Molmassen und Anteile der Komponenten im Pfpfrohprodukt aus der 2D-Chromatographie.

Probe	Reaktionszeit [min]	Elutionsbereich	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	P = M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Anteil [%]
PB	Edukt		138.000	367.100	2,7	100
1	30	PB	140.300	338.100	2,4	51
		PBgPS	200.700	566.100	2,8	36
		PS	15.700	28.300	1,8	13
		Gesamt	54.100	269.200	5,0	100
3	120	PB	141.800	248.000	1,8	2
		PBgPS	117.000	431.800	3,7	61
		PS	13.900	28.200	2,1	37
		Gesamt	31.000	265.300	8,5	100
7	480	PB	-	-	-	-
		PBgPS	174.400	444.900	2,6	42
		PS	17.100	35.000	2,0	58
		Gesamt	27.200	198.900	7,3	100

Aus der Tabelle geht hervor, daß die gewichtsmittleren Molmassen der Pfpfrohprodukte mit steigender Reaktionszeit sinken, da zu Beginn der Reaktion überwiegend die hochmolekularen PB-Ketten gepfpft werden. Zum Ende der Reaktion nimmt der Anteil an nicht gepfpftem PB so weit ab, daß für PB kein Elutionsbereich zur Auswertung im Konturplot mehr zu erkennen ist. Dieses Ergebnis wird auch durch die Untersuchungen mit der Gradienten-HPLC bestätigt, die den vollständigen Verbrauch des PB zeigen.

Das wird besonders an der Probe Nr. 7 deutlich, die zusätzlich zum Vergleich in der Tabelle mit aufgeführt ist. Durch die Verteilung der einzelnen Molmassen wird für die Gesamtmolmasse eine sehr hohe Polydispersität erhalten. Die hier gefundenen hohen Polydispersitäten für die Copolymeren bestätigen die aus der SEC erhaltenen Ergebnisse, die ebenfalls hohe Polydispersitäten für die Pfpfocopolymeren aufweisen (Tab. 3.17, Abschnitt 3.3.1). Sie resultieren aus der Abnahme der Kettenlänge des zu pfpfenden PB sowie aus der Zunahme des weniger hochmolekularen PS. Gute Übereinstimmungen werden auch beim Vergleich der gewichtsmittleren Molmassen der Pfpfrohprodukte aus der SEC mit den aus der 2D-Chromatographie ermittelten Molmassen gefunden. Werden jedoch die Molmassen der Pfpfocopolymeren miteinander verglichen, so zeigt sich mit fortschreitender Polymerisationszeit deutlich eine Abnahme der gewichtsmittleren Molmassen und der Massenanteile. Ursache für die Abnahme der Molmassen ist die schnelle Vernetzung der hochmolekularen PB-Ketten,

so daß für die Untersuchung nur noch die niedermolekularen löslichen Anteile der Copolymeren zu Verfügung stehen. Für das Polystyrol werden schmale Elutionsbereiche bei 14 ml erhalten. Die Molmasse bleibt während der Reaktion nahezu konstant.

Aus den Ergebnissen der 2D-Chromatographie erkennt man die bevorzugte Bildung von PS. Für die Probe Nr. 7 wird dafür ein Anteil von 58 % ermittelt. Mit dem verwendeten Gradienten ist es auch hier gelungen, die Komponenten im Pfropfroprodukt in der ersten Dimension stufenweise zu eluieren und anschließend mit der SEC deren Molmassen zu bestimmen. Im folgenden Schritt wird nun die Zusammensetzung des Pfropfcopolymeren näher untersucht.

### 3.3.4 Kopplung der Gradienten-HPLC mit der FTIR-Spektroskopie

Die Kopplung der Gradienten-HPLC mit der FTIR-Spektroskopie ermöglicht in einem weiteren Schritt die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung bzw. des Anteils an gepfropftem PS im Pfropfcopolymeren, um damit alle notwendigen Meßdaten zu erhalten, aus denen die Pfropfparameter für die Copolymeren berechnet werden können.

Die quantitative Auswertung der FTIR-Spektren erfolgt wiederum anhand einer Kalibrierung mit dem FTIR-Spektrometer. In Abb. 3.37 sind die Höhenverhältnisse der Styrolbande zur Bande der 1,4-trans-Einheiten gegen den Massenanteil an PS in Gew.-% aufgetragen.

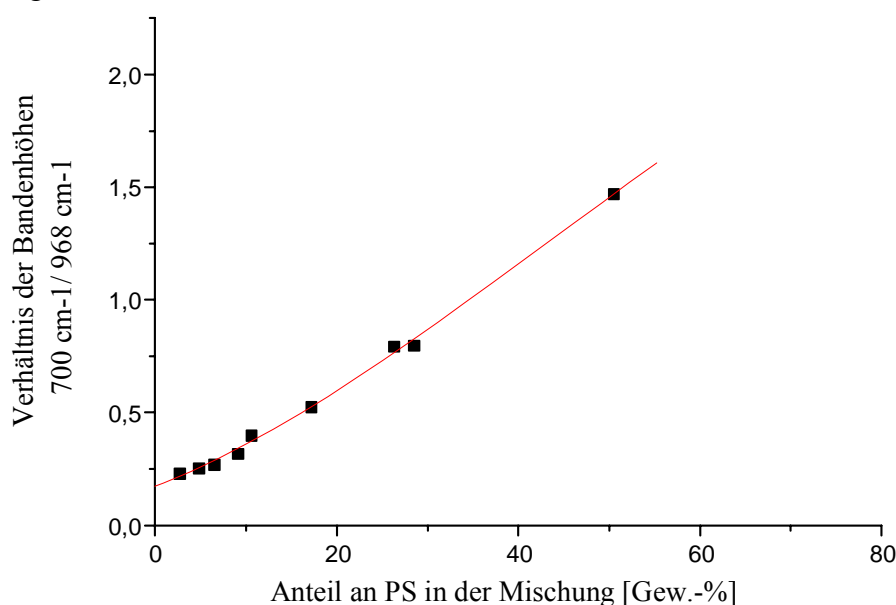


Abb. 3.37. Kalibrierung zur quantitativen Auswertung der Konzentration an PS mit der FTIR-Spektroskopie.

Hierzu werden Mischungen mit unterschiedlichen Anteilen an PB und PS hergestellt. Die Auswertung der Spektren zur Bestimmung der Massenanteile erfolgt über die Verhältnisse der Bandenhöhen der =C-H-Deformationsschwingungen des Phenylringes vom PS bei  $700\text{ cm}^{-1}$  und über die =C-H-Deformationsschwingungen der 1,4-trans-Einheiten des PB bei  $966\text{ cm}^{-1}$  [120] (Abb. 3.38). Für die Kalibrierung wird aus der Auftragung der Werte ein linearer Kurvenverlauf erhalten.

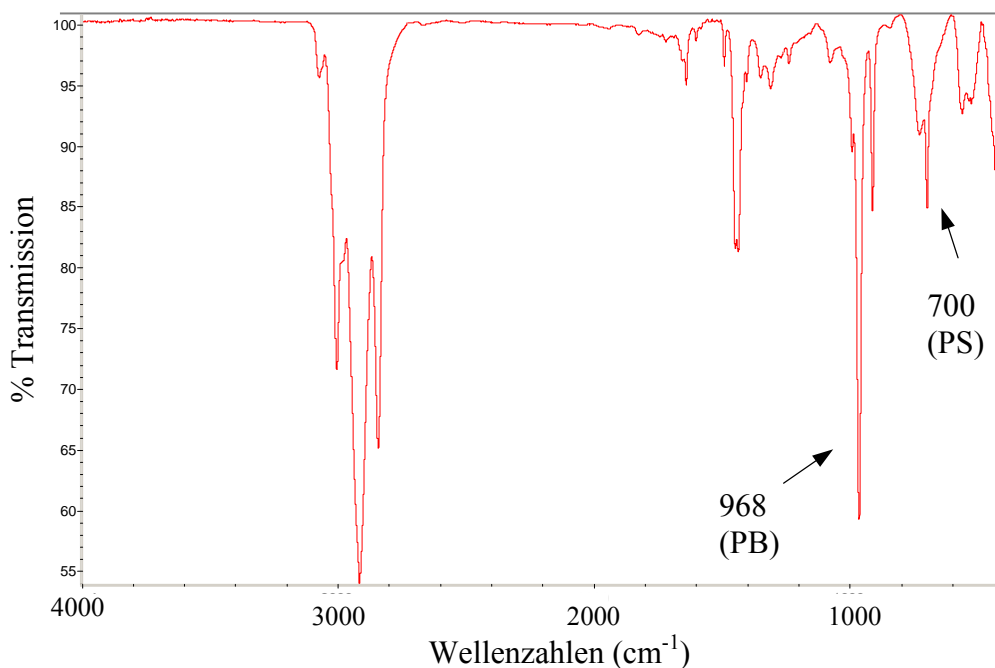


Abb. 3.38. IR-Spektrum des Pfropfcopolymeren Nr. 3 nach 120 min bei einer Elutionszeit von 8 min (Polymerfilm auf der Germaniumscheibe).

Die chromatographischen Bedingungen für die Gradienten-HPLC-FTIR-Kopplung werden etwas verändert. Die Zeit, die zur Änderung für die Gradientenzusammensetzung notwendig ist, wird zur Elution des eigentlichen Copolymeren von 9 min auf 11 min heraufgesetzt, um eine bessere Trennung zwischen dem Copolymeren und PS zu erhalten.

In Abb. 3.39 werden exemplarisch die aus den Messungen auf der Germaniumscheibe resultierenden Gram-Schmidt-Rekonstruktionen der Proben Nr. 2 nach 60 min und Nr. 3 nach 120 min gezeigt. In den abgebildeten Gram-Schmidt-Rekonstruktionen ist der Konzentrationsverlauf (■) an PS im reinem Copolymeren über den entsprechenden Peak bei einer Elutionszeit von 8 min mit aufgeführt.

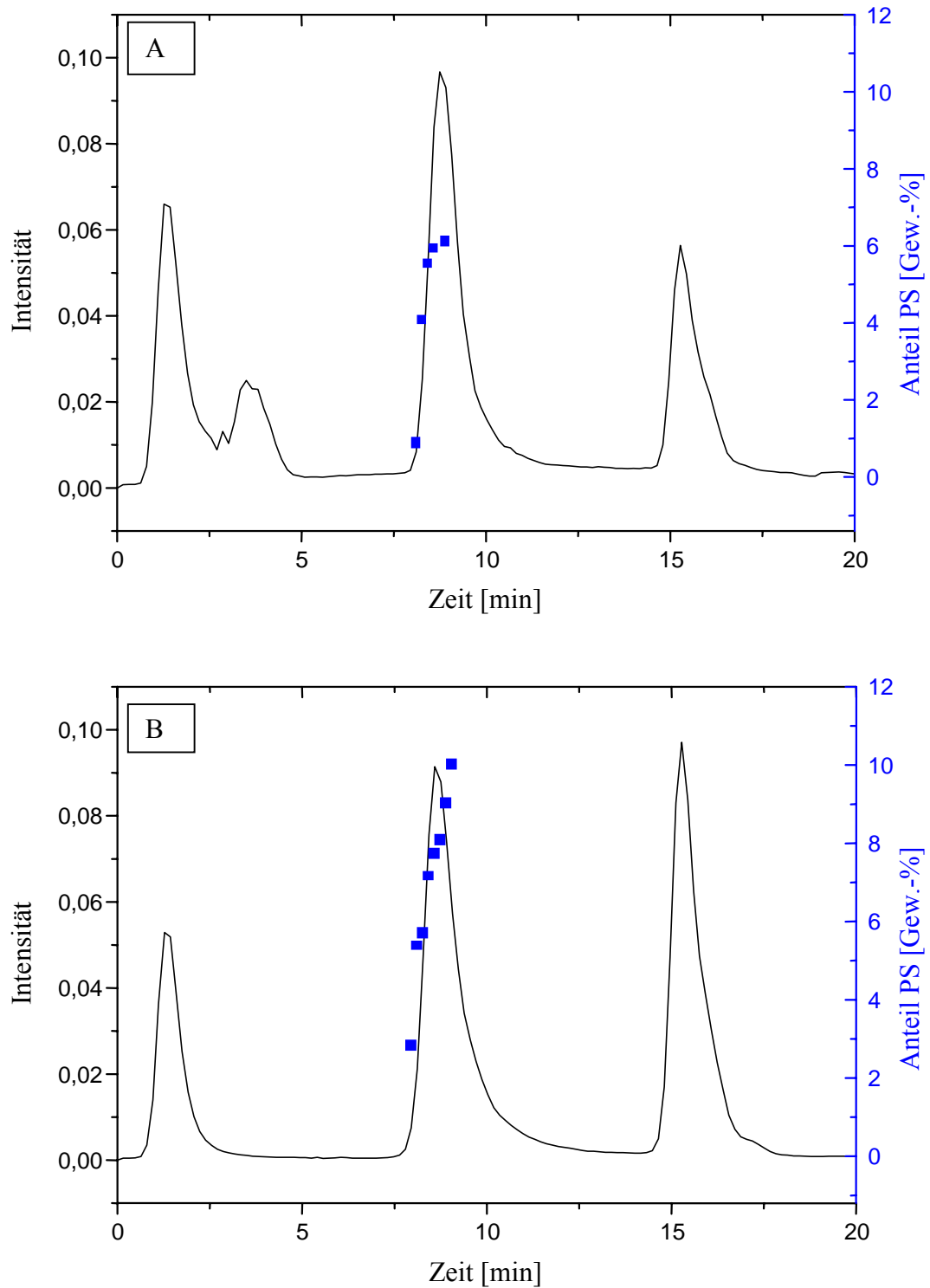


Abb. 3.39. Gram-Schmidt-Rekonstruktion der Pfropfrohpunkte (A) Nr. 2 und (B) Nr. 3 sowie der Konzentrationsverlauf des PS (■) im Copolymeren über die Elutionszeit.

Deutlich ist die Änderung der chemischen Zusammensetzung der eigentlichen Pfropfcopolymere mit der Elutionszeit zu erkennen, da der Gehalt an PS über den Elutionsbereich ansteigt. Für die Gram-Schmidt-Rekonstruktion der Probe Nr. 3 wird eine leichte Verschiebung des Pfropfcopolymerpeaks zu höheren Elutionsvolumina registriert. Dies resultiert aus der größeren Anzahl und Länge der PS-Pfropfäste am Rückgratpolymeren, da das Copolymere erst bei höherem Chloroform-Gehalt von der stationären Phase eluiert wird.

Mit der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Gradientenchromatographie werden die Pfropfrohprodukte fraktioniert und zur  $^1\text{H}$ -NMR-Messung weitergeleitet, um den Massenanteil an PS im Pfropfcopolymeren zu ermitteln. Die Fraktionierung dient der Überprüfung der Meßdaten aus der FTIR-Spektroskopie. Der Anteil an PB wird anhand der schon in Abschnitt 3.2.4 zur Auswertung verwendeten  $^1\text{H}$ -NMR-Integrale bestimmt. Der Gehalt an PS im Copolymeren wird durch das NMR-Integral der fünf Protonen am Phenylring bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 6,5$  bis  $7,0$  ppm bestimmt [117]. Abb. 3.40 zeigt den Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums mit den verwendeten Integralen am Beispiel der Probe Nr. 5.

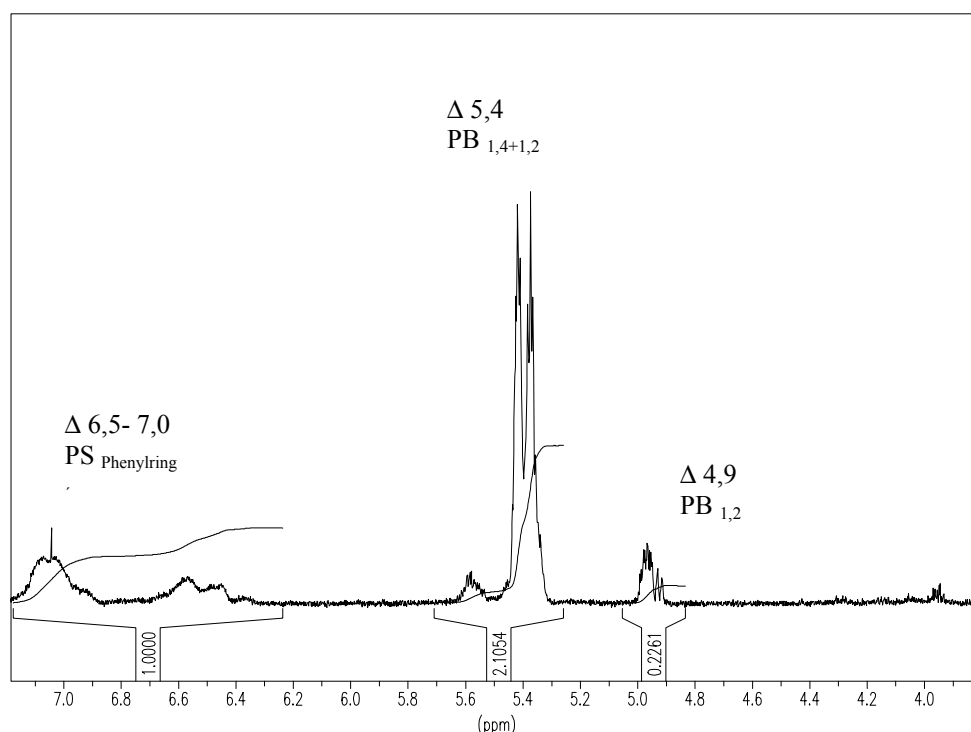


Abb. 3.40.  $^1\text{H}$ -NMR des Pfropfcopolymeren Nr. 5 nach 240 min.



Die aus dem Verhältnis der normierten Integrale der  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen ermittelten Zusammensetzungen sowie die Ergebnisse aus der Gradienten-HPLC-FTIR-Kopplung sind in Tab. 3.20 aufgeführt. Für die Probe Nr. 7 kann der Teil an PS nicht bestimmt werden, da die aufgetragene Konzentration auf der Germaniumscheibe zu gering ist, um eine Auswertung über die Verhältnisse der Bandenhöhen vornehmen zu können. Aus der Kalibrierung mit dem FTIR-Spektrometer können für die ausgewählten Proben Nr. 2, 3, 5 und 7 über die entsprechenden Bandenhöhenverhältnisse die Massenanteile an PS im eigentlichen Copolymeren bestimmt werden.

Tab. 3.20. Massenanteile an PS im Pfropfcopolymeren aus der HPLC-FTIR-Kopplung und HPLC-Fraktionierung mit anschließender  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse.

Probe	Reaktionszeit [min]	PS in PB-g-PS HPLC-FTIR-Kopplung [Gew.-%]	PS in PB-g-PS HPLC-Fraktionierung/NMR [Gew.-%]
2	60	6	11
3	120	10	12
5	240	14	17
7	480	-	26

Aus den Ergebnissen ist abzulesen, daß die NMR-Messungen höhere Massenanteile an PS liefern. Die im Rahmen der Aussagekraft der beiden Methoden gefundenen Meßwerte zeigen aber eine ähnliche Tendenz. Eine Erklärung der Diskrepanz zwischen den Meßwerten liefert auch hier die Phasenseparation beim Auftragen der Copolymeren auf die Germaniumscheibe (Abschnitt 3.1.6). Die größte Abweichung in den Gewichtsanteilen wird für die Probe Nr. 2 nach 60 min Reaktionszeit gefunden.

In einem weiteren Schritt erfolgt die Berechnung der Massen für die einzelnen Komponenten PB/PB-g-PS/PS im Reaktionsprodukt am Beispiel der Pfropfrohprodukte Nr. 3 und Nr. 5. In Tab. 3.21 sind die gefundenen Massen für PB ( $m_{\text{hPB}}$ ), für das homopolymere PS ( $m_{\text{hPS}}$ ) und für das Pfropfcopolymere PB-g-PS ( $m_{\text{gPB}}+m_{\text{gPS}}$ ) aus der Gradienten-HPLC aufgeführt.

Tab. 3.21. Berechnete Massen aus der Gradienten-HPLC für die Komponenten in den Proben Nr. 3 und Nr. 5.

Probe	$m_{hPB}$ [mg]	$M_{hPS}$ [mg]	$m_{gPB} + m_{gPS}$ [mg]	Gesamtmasse [mg]
Nr. 3	0,19	1,74	0,84	2,77
Nr. 5	0,02	2,26	0,75	3,03

Aus der FTIR-Spektroskopie kann die Masse ( $m_{gPS}$ ) für die Pfropfäste berechnet werden. In Tab. 3.22 ist zum Vergleich das berechnete Gewicht für die PS-Pfropfäste aus der HPLC-Fraktionierung mit der  $^1H$ -NMR-Analyse aufgeführt.

Tab. 3.22. Berechnete Massen des gepfropften PS aus der FTIR-Spektroskopie und der HPLC-Fraktionierung mit  $^1H$ -NMR-Analyse für die Proben Nr. 3 und Nr. 5.

Probe	Methode	$m_{gPS}$ [mg]
Nr. 3	FTIR-Spektroskopie	0,08
	HPLC-Fraktionierung	0,10
Nr. 5	FTIR-Spektroskopie	0,11
	HPLC-Fraktionierung	0,13

Tab. 3.22 zeigt, daß mit der FTIR-Spektroskopie etwas niedrigere Werte für die Masse an gepfropftem PS gefunden werden als mittels NMR-Spektroskopie. Aus den Massen der Polymerfraktionen, die durch die Gradientenchromatographie, die FTIR-Spektroskopie und durch die  $^1H$ -NMR-Messungen bestimmt werden, lassen sich die in Abschnitt 3.1 eingeführten Pfropfparamter und Pfropfastzahlen berechnen.

Eine experimentelle Bestimmung der benötigten zahlenmittlere Molmasse des gepfropften PB ist nicht möglich. Daher erfolgt die Berechnung aus der Pfropfastzahl  $N_G$  nach Gl. 3.10 in Abschnitt 3.1.6.

Die Molmasse der PS-Pfropfäste ist ähnlich wie die des zur selben Zeit gebildeten Styrol-Homopolymeren, deshalb wird für  $M_{n(gPS)}$  die zahlenmittlere Molmasse des Homopolymeren ( $M_n = 14.000$  g/mol) eingesetzt. Für das Rückgratpolymere wird die zahlenmittlere Molmasse des Ausgangs-PB ( $M_n = 135.500$  g/mol) verwendet.

Anhand der aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen und der FTIR-Spektroskopie bestimmten Massen für die einzelnen Komponenten können die Pfropfparameter und Pfropfastzahlen für die Proben Nr. 3 und Nr. 5 exemplarisch berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.23 zusammengestellt.

Tab. 3.23. Pfropfparameter und Pfropfastzahlen aus der Gradienten-HPLC-FTIR-Untersuchung und der  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse für die Proben Nr. 3 und Nr. 5.

Probe	Methode	$P_G$	$P_H$	$N_G$	$N_H$	$P_A$ [%]	$P_E$ [%]
Nr. 3	FTIR	0,09	0,11	0,87	1,87	4,40	80
	NMR	0,11	0,14	1,06	2,06	5,43	79
Nr. 5	FTIR	0,17	0,17	1,64	2,64	4,64	97
	NMR	0,20	0,21	1,93	2,93	5,44	97

Aus Tab. 3.23 ergibt sich für die Probe Nr. 3 eine auf das gesamte PB bezogene mittlere Pfropfastzahl von  $N_G = 1$ , d.h. jede Rückgratkette trägt etwa einen PMMA-Pfropfast. Die tatsächlich gepfropften PB-Ketten tragen nach 120 min Reaktionszeit mindestens eine oder zwei PS-Pfropfketten ( $1 < N_H \leq 2$ ).

Für die Probe Nr. 5 nach 240 min werden Pfropfastzahlen  $1 < N_G < 2$  erhalten, d.h. die Rückgratketten besitzen einen oder auch zwei PS-Pfropfäste, zum Ende der Polymerisation zwei oder mehr Pfropfäste ( $N_H \geq 2$ ). Die Pfropfausbeute  $P_A$  bleibt bei steigendem Umsatz konstant. Der Pfropferfolg  $P_E$  für das Rückgratpolymere beträgt 97 %; das bedeutet, daß PB annähernd vollständig gepfropft wird.

Ein abschließender Vergleich mit der Pfropfung von MMA auf PB zeigt, daß die Pfropfung mit MMA um ein Vielfaches effizienter verläuft als mit Styrol. Für das eigentliche Pfropfcopolymere PB-g-PMMA wird im Durchschnitt aus der Pfropfastzahl  $N_H$  ein Pfropfast pro Rückgratpolymere ( $N_H > 3$ ) mehr berechnet als für das Pfropfcopolymere PB-g-PS ( $N_H > 2$ ). Dieser Effekt kann mit den unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation der Monomeren erklärt werden. Bei der radikalischen Polymerisation der MMA-Monomermoleküle erfolgen Kettenstart und Kettenwachstum mit größerer Geschwindigkeit als beim Styrol. Es werden somit für das MMA mehr und deutlich längere Polymerketten erhalten.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Chemikalien und Monomere

Toluol wurde 6 h über Natrium unter Rückfluß erhitzt und anschließend destilliert.

Als Fällungsmittel für die Polymeren diente Methanol. Petroleumbenzin, Aceton und 2-Butanon wurden als Extraktionsmittel verwendet. Diese Lösemittel wurden in technischer Qualität eingesetzt.

Dibenzoylperoxid (Merck Darmstadt, zur Synthese) wurde in Chloroform gelöst, bei 0°C in Methanol ausgefällt und im Exsikkator im Vakuum über Phosphor(V)-oxid getrocknet.

Methylmethacrylat (Röhm GmbH, Darmstadt) und Styrol (Merck, Darmstadt) wurden zum Entstabilisieren mit 0,2 N Natronlauge ausgeschüttelt, mit entionisiertem Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde eine Vakuumdestillation durchgeführt.

Das verwendete THF wurde in technischer Qualität bezogen, über Calciumhydrid und unter Argon über eine 50 cm Füllkörperkolonne destilliert und vor der Verwendung zur Chromatographie unter Anwendung von Ultraschall entgast.

Alle anderen Lösemittel zur Chromatographie wurden von der Fa. ACROS in HPLC-Qualität bezogen und vor Gebrauch mit Ultraschall entgast.

Die eingesetzten Polymerstandards stammten von der Fa. Polymer Standard Service, Mainz.

### 4.2 Pfropfcopolymere

#### 4.2.1 EPDM-g-PMMA

Die Pfropfcopolymeren EPDM-g-PMMA wurden im Rahmen der Dissertation von J. Schierholz [96] am Deutschen Kunststoff-Institut synthetisiert. Hierzu wurden 10 g EPDM (Terpolymer aus 50 Gew.-% Ethylen-, 42 Gew.-% Propylen- und 8 Gew.-% 5-Ethyliden-2-norbornen-Bausteinen) (Sittard, Niederlande) unter Zugabe von 30 g Methylmethacrylat und 100 mg Dibenzoylperoxid (25 mg Dicumylperoxid) in 80 ml Toluol gelöst und anschließend unter Stickstoff auf 75°C unter kontinuierlichem Rühren bei 400 U/min erhitzt. Die Reaktion wurde nach 7 h beendet; die gezogenen Proben wurden mit Hydrochinon stabilisiert und in Methanol ausgefällt.

#### 4.2.2 PB-g-PMMA

Das Polybutadien der Fa. Aldrich wurde zum Reinigen und Entfernen des Stabilisators aus destilliertem Toluol/Methanol umgefällt. Die Pfropfcopolymeren PB-g-PMMA wurden von B. Lahn im Deutschen Kunststoff-Institut durch Lösungspolymerisation hergestellt. Hierzu wurden 15.06 g PB unter Zugabe von 15.03 g Methylmethacrylat, 145.39 mg Dibenzoylperoxid (0.4 mol-% bezogen auf MMA) und 158.14 mg n-Dodecylmercaptan (0.5 mol-% bezogen auf MMA) in 205.6 ml Toluol gelöst und anschließend unter Stickstoff auf 80°C unter kontinuierlichem Rühren bei 300 U/min erhitzt. Die Reaktion wurde nach 8 h beendet; die gezogenen Proben wurden mit 2,6-Di-tert-butylphenol stabilisiert und in Methanol ausgefällt.

#### 4.2.3 PB-g-PS

Die Reinigung des Polybutadiens erfolgte wie in Abschnitt 4.2.2. beschrieben. Die Pfropfung wurde durch eine Lösungspolymerisation nach der Dissertation von M. Fischer [100] in 221.45 g Toluol bei 80°C unter Stickstoff und unter kontinuierlichem Rühren bei 300 U/min durchgeführt. Verwendet wurden hierzu 8.56 g Polybutadien, 49.72 g Styrol und 360.97 mg Dibenzoylperoxid (0.9 mol-% bezogen auf Styrol). Die Reaktion wurde nach 8 h beendet; die gezogenen Proben wurden mit 2,6-Di-tert-butylphenol stabilisiert und in Methanol ausgefällt.

### 4.3 Chromatographische Trennungen

#### 4.3.1 Größenausschlußchromatographie

Zur Molmassenuntersuchung der Pfropfroprodukte der Abschnitte 3.1.1, 3.2.1 und 3.3.1 wurde ein modulares chromatographisches System aus einer isokratisch arbeitenden Pumpe (Modell 515 Microflow der Fa. Waters), einem Waters 410 Brechungsindexdetektor, einem Waters 486 UV-Detektor mit variabler Wellenlänge und einem Rheodyne 6-Port Injektionsventil Model 7125 mit 100 µl Probenschleife eingesetzt. Die Trennungen erfolgten bei einer Flußrate von 1 ml/min mit THF. Als stationäre Phasen wurde eine Kombination aus drei Säulen Gel Mixed-B (10 µm, 300 mm x 7,5 mm i. D.), Gel Mixed-C+D (5µm, 300 mm x 7,5 mm i. D.) der Fa. Polymer Laboratories verwendet.

Im Rahmen der universellen Kalibrierung wurde zur Detektion ein Differentialrefraktometer/Viskosimeter der Fa. Viskotek Modell 200 eingesetzt. Zur Trennung wurde eine hochauflösende Kombination aus den Säulen Ultrastyrigel 10<sup>5</sup>Å, 10<sup>4</sup>Å und

10<sup>3</sup> Å der Fa. Waters (300 x 7.8 mm i. D.) verwendet. Als Eluent diente THF mit 1 ml/min und zur Probeninjektion ein Injektionsventil der Fa. Rheodyne Modell 7125 mit einer 50 µl Probenschleife.

#### 4.3.2 Flüssigchromatographie der Pfropfcopolymeren EPDM/EPDM-g-PMMA/PMMA

##### *Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption*

Zur Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption für PMMA wurde eine isokratisch arbeitende Pumpe der Fa. TSP, Modell P 100, verwendet sowie ein Waters 486 UV-Detektor mit variabler Wellenlänge und ein Verdampfungsstreulichtdetektor der Fa. Alltech Modell 500, ELSD. Die Probenaufgabe erfolgte mit einem Rheodyne 6-Port Injektionsventil Modell 7125 mit 50 µl Probenschleife. Am kritischen Punkt von PMMA wurde mit einem Fluß von 1 ml/min 63 Vol.-% THF und 37 Vol.-% Cyclohexan gearbeitet. Zum Einsatz kam eine Säulenkombination aus Knauer Nucleosil-500+300 CN (7 µm, 250 x 4 mm i. D.).

##### *Kombination von Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption und 2D-Chromatographie*

Für die zweidimensionale Chromatographie in Abschnitt 3.1.3 wurde in der ersten Dimension eine Spritzenpumpe der Fa. ISCO, Modell 100 DX, verwendet. Die Apparatur wurde so verwendet, wie sie für die Chromatographie am kritischen Punkt beschrieben ist. Die erste Dimension wurde über ein 8-Port-Ventil der Fa. Valco, Modell ET8GW, mit der zweiten Dimension (SEC) verbunden. Das 8-Port-Ventil war mit zwei Probenschleifen von je 100 µl ausgerüstet sowie mit einem elektrischen Schnellantrieb der Fa. Valco, Modell MicroDrive. In der zweiten Dimension wurde mit einer Waters-Pumpe Modell 510 Microflow und einer Säule PSS SDV linXL (5 µm, 50 x 20 mm i. D.) der Fa. Polymer Standards Service, Mainz, gearbeitet. Die Detektion hinter der Säule erfolgte mit dem oben genannten UV-Detektor und dem Verdampfungsstreulichtdetektor.

##### *Gradientenchromatographie*

Zur Durchführung der in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen Gradientenchromatographie kam ein Hochdruckgradientenpumpensystem der Fa. Rainin, Modell SD 200 zum Einsatz. Die Probenaufgabe erfolgte mit dem Rheodyne 6-Port Injektionsventil Modell

7125 mit 50 µl Probenschleife. Zur Trennung der Komponenten wurde der in Abschnitt 3.1.4 beschriebene Gradient aus THF und iso-Octan mit einer Flußrate von 1 ml/min und eine Säulenkombination aus Knauer Nucleosil-500+300 CN (7 µm, 250 x 4 mm i. D.) verwendet. Die Detektion erfolgte mittels eines Waters 486 UV-Detektors und eines Verdampfungsstreulichtdetektor der Fa. Alltech Modell 500, ELSD.

#### *2D-Chromatographie*

Zur Untersuchung der zweidimensionalen Chromatographie in Abschnitt 3.1.5 wurde in der ersten Dimension als stationäre Phase eine Säule von Phenomenex CN (100 Å, 5 µm 125 x 4 mm i. D.) sowie das Injektionsventil der Fa. Rheodyne, Modell 7125, in Kombination mit einer 100 µl Probenschleife angewendet. Das gleiche chromatographische System wurde benutzt wie bei der Gradienten-HPLC. Die zweite Anlage (SEC) wurde mit der ersten Anlage über ein 8-Port-Ventil der Fa. Valco, Modell ET8GW, verbunden, das mit zwei Probenschleifen von je 100 µl ausgestattet war. Als Lösemittel wurde THF mit einer Flußrate von 4 ml/min und eine stationäre Phase PSS SDV linXL (10 µm, 50 x 20 mm i. D.) der Fa. Polymer Standards Service, Mainz verwendet. Für die Detektion in der zweiten Dimension wurden der beschriebene UV-Detektor und der Verdampfungsstreulichtdetektor (ELSD) sowie die Waters-Pumpe Modell 510 Microflow benutzt.

#### *PB/PB-g-PMMA/PMMA*

##### *Gradientenchromatographie*

Zur Gradientenchromatographie wurde das Hochdruckgradientenpumpensystem der Fa. Rainin, Modell SD 200 eingesetzt sowie ein Rheodyne 6-Port Injektionsventil Modell 7125 mit 55 µl Probenschleife. Die Trennung der Proben erfolgte auf einer Acrylnitrilphase (100 Å, 50 x 8 mm i. D.) der Fa. Polymer Standards Service, Mainz, mit dem beschriebenen Gradienten aus cHx und CHCl<sub>3</sub> (Abschnitt 3.2.2) bei einer Flußrate von 1 ml/min. Zur Detektion der Proben wurde ein Waters 486 UV-Detektor mit variabler Wellenlänge und ein Verdampfungsstreulichtdetektor der Fa. Alltech Modell 500, ELSD verwendet.

##### *2D-Chromatographie*

Für die zweidimensionale Chromatographie (Abschnitt 3.2.3) wurde in der ersten Dimension eine 100 µl Probenschleife verwendet. Das Injektionsventil, die stationäre

Phase, der Eluent und die Pumpe entsprachen dem oben beschriebenen System für die Gradienten-HPLC. Die erste Dimension wurde über ein 8-Port-Ventil der Fa. Valco, Modell ET8GW, mit der zweiten Dimension (SEC) verbunden, welches mit zwei Probenschleifen von je 200 µl ausgerüstet war. In der zweiten Dimension wurde mit einer Waters-Pumpe Modell 510 Microflow und einer Säule PSS SDV linear linXL (10 µm, 50 x 20 mm i. D.) der Fa. Polymer Standards Service, Mainz gearbeitet. Die Detektion hinter der Säule erfolgte mit dem oben genannten UV-Detektor und mit dem Verdampfungsstreulichtdetektor.

#### PB/PB-g-PS/PS

##### *Gradientenchromatographie*

Hier wurde das gleiche chromatographische System verwendet wie bei der Gradienten-HPLC für das Pfropfrohprodukt PB/PB-g-PMMA/PMMA. Der zur Trennung der Reaktionsprodukte angewendete Gradient aus Cyclohexan und CHCl<sub>3</sub> ist in Abschnitt 3.3.2 beschrieben.

##### *2D-Chromatographie*

Für die Untersuchungen zur molekularen Heterogenität diente das gleiche chromatographische System wie für die Reaktionsprodukte aus PB und PMMA. Die Gradientenelution zur Trennung der Reaktionsprodukte ist in Abschnitt 3.3.2 beschrieben.

Das Steuern des Transferventils, die Datenerfassung und die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit dem Programm WinGPC der Fa. Polymer Standards Service, Mainz. Die 2D-Messungen konnten mit der 2D-LC Software der Fa. PSS ausgewertet werden.

##### *On-line-Kopplung der Gradientenchromatographie mit der FTIR-Spektroskopie*

Für die in den Abschnitten 3.1.7, 3.2.4 und 3.3.4 beschriebenen Verfahren der Gradienten-HPLC-FTIR-Kopplung wurde der Säule ein 1:10 Split nachgeschaltet. Der eine Teil des Eluats bei einer Gesamtflußmenge von 1 ml/min, also 900 µl/min, wurde mit dem UV-Detektor der Fa. Waters Modell 486 und mit einem Verdampfungsstreulichtdetektor der Fa. Alltech, Modell 500, ELSD untersucht. Der Rest des aufgetrennten Eluats (100 µl/min) wurde mit dem LC Transform<sup>®</sup> Modell 400 der Firma Lab Connections für das Auftragen auf der Germaniumscheibe benutzt. Die Spektren wurden mit einer Rotationsgeschwindigkeit der Germaniumscheibe von



10°/min aufgenommen. Der Heizgasstrom zum Erwärmen des Aerosols hatte in der Düse eine Temperatur von 90°C.

#### 4.4 FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Messungen wurden mit einem Spektrometer der Fa. Nicolet Instrument GmbH, Modell Protégé 460, vorgenommen. Zum Messen und Auswerten wurde die Software Omnic der gleichen Firma verwendet. Die IR-Spektren wurden bei rotierender Germaniumscheibe mit 18 Scans in einem Meßintervall von 10 s aufgenommen. Für die Messungen auf der Germaniumscheibe, die mit dem Optik-Modul der Fa. Lab Connections durchgeführt wurden, betrug der Meßbereich 500-4000 cm<sup>-1</sup>.

Die Auflösung für alle Spektren erreichte 4 cm<sup>-1</sup> bei einem Meßbereich von 400-4000 cm<sup>-1</sup> für die IR-Messungen auf KBr-Preßlingen bei der in Abschnitt 3.1.6 beschriebenen Kalibrierung.

#### 4.5 <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Spektrometer AVANCE 500 der Fa. Bruker bei einer Arbeitsfrequenz von 100 MHz durchgeführt. Die Polymerproben wurden in CDCl<sub>3</sub> gelöst.

## 5 Zusammenfassung

Pfropfcopolymere auf der Basis von PB oder EPDM finden aufgrund ihrer besonderen chemischen Struktur interessante Anwendungen als Verträglichkeitsvermittler in Polymerblends und als Schlagzähmodifikatoren für Thermoplaste. Der Aufbau von solchen Pfropfcopolymeren ist sehr komplex; sie werden durch die Molmassenverteilung, die Bruttozusammensetzung, die chemische Uneinheitlichkeit sowie die Länge der Rückgratketten und der Pfropfäste charakterisiert. Zusätzlich muß berücksichtigt werden, daß die radikalische Pfropfung von Monomeren auf PB oder EPDM nicht vollständig erfolgt und daher Gemische aus mehreren Komponenten liefert: Das Reaktionsprodukt enthält neben nicht gepfropftem Rückgratpolymeren noch Homopolymere des aufzupfropfenden Monomeren.

Eine zielgerichtete Produktentwicklung und Optimierung von Pfropfreaktionen ist nur möglich, wenn die Synthesen von einer leistungsfähigen Analytik begleitet werden, da Abweichungen in den Pfropfparametern, wie z.B. Pfropfgrad und Pfropfhöhe, zu nicht erwünschten Veränderungen der Eigenschaften führen. Bislang sind in der Literatur keine Untersuchungen über chromatographische Methoden bekannt, die es ermöglichen, die Molmassenverteilung und die chemische Zusammensetzung des nicht gepfropften Rückgratpolymeren, des Pfropfcopolymeren sowie der Homopolymeranteile im Pfropfrohrprodukt getrennt nebeneinander zu bestimmen. Dies liegt vor allem daran, daß bisher keine leistungsfähigen analytischen Methoden zur selektiven Trennung der komplexen Pfropfrohrprodukte verfügbar waren.

Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Entwicklung von chromatographischen Verfahren, die es ermöglichen, an verschiedenen Beispielen Pfropfrohrprodukte selektiv in das eigentliche Pfropfprodukt und die genannten Nebenprodukte aufzutrennen sowie unterschiedliche Strukturparameter in Pfropfcopolymeren getrennt voneinander zu bestimmen. Dafür wurden zunächst drei verschiedene Typen von Pfropfcopolymeren auf der Basis von EPDM und Polybutadien durch radikalische Copolymerisation synthetisiert. Die Charakterisierung bezüglich der chemischen Zusammensetzung der separierten Komponenten erfolgte mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie, die zu diesen Zweck direkt mit dem flüssigchromatographischen Trennverfahren gekoppelt wurde. Mit der 2D-Chromatographie gelang es, die Pfropfrohrprodukte umfassend nach chemischer Heterogenität und Molmassenverteilung zu beschreiben. Als Ergebnis der komplexen Analysen konnten quantitative Aussagen zu den Pfropfparametern abgeleitet werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

I. Analytik von Pfropfrohprodukten aus EPDM und Methylmethacrylat.

1. Zur Bestimmung der Molmassenverteilung der Pfropfrohprodukte aus EPDM und Methylmethacrylat (MMA) mit Hilfe der Größenausschlußchromatographie (SEC) war eine Kalibrierung mit engverteilten PMMA-Standards nicht ausreichend, da das hydrodynamische Volumen eine Funktion der Molmasse und der chemischen Zusammensetzung ist. Weil sich die chemische Zusammensetzung mit der Molmasse im Pfropfcopolymeren änderte, wurden bei der RI-Detektion keine präzisen Informationen über die Konzentrationen erhalten. Auch die universelle Kalibrierung der Viskositätsmessungen lieferte nur orientierende Informationen über den Molmassenbereich der Reaktionsprodukte. Die Untersuchungen mit Hilfe der SEC wurden deshalb mit einer Kombination aus RI- und Viskositäts-Detektor durchgeführt. Die Messungen bestätigten, daß sich die mittlere Zusammensetzung der Pfropfrohprodukte mit der Molmasse änderte.
2. Um Aussagen zur Bruttozusammensetzung des Pfropfrohproduktes zu erhalten, bot sich für eine Abtrennung des PMMA-Homopolymeren im Pfropfrohprodukt aus EPDM und PMMA die Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption für PMMA an. Auf diese Weise wurde nicht gepfropftes PMMA vom Pfropfcopolymeren EPDM-g-PMMA und vom Rückgratpolymeren abgetrennt. Zur Bestimmung der Molmassen der Pfropfcopolymeren und der Rückgratpolymeren war es notwendig, daß beide am kritischen Punkt von PMMA im Größenausschlußmodus eluiert wurden. Die Einstellung der kritischen Bedingungen gelang auf einem polaren cyanomodifizierten Kieselgel Knauer Nucleosil 300+500 CN mit einem Eluenten aus THF und Cyclohexan. Bei einer Zusammensetzung von 63,3 Vol.-% THF und 36,7 Vol.-% Cyclohexan wurden die Pfropfcopolymeren und das Rückgratpolymere im Größenausschlußmodus coeluiert. Über eine Massenkali-brierung mit PMMA-Standards konnte der Anteil an PMMA im Pfropfrohprodukt quantitativ bestimmt werden.

3. Durch die automatisierte on-line-Kombination der Flüssigchromatographie am kritischen Punkt der Adsorption (LC-CC) in der ersten Dimension mit der SEC in der zweiten Dimension war es möglich, die Molmassenverteilung des abgetrennten PMMA-Homopolymeren zu bestimmen. Außerdem konnte die Molmassenverteilung des nicht gepfropften Rückgratpolymeren sowie die des Pfropfcopolymeren mit Hilfe einer Kalibrierung auf Basis engverteilter PMMA-Standards ermittelt werden. Da das Rückgratpolymere und das Pfropfcopolymere unter den kritischen Bedingungen coeluierten, konnten aber nur summarische Informationen über die Molmassen erhalten werden. Die Bestimmung der mittleren Molmassen für diesen Elutionsbereich im Konturplot zeigte, daß die Molmassen durch das gebildete Pfropfcopolymere mit steigender Reaktionszeit zunahmen. Das entstandene PMMA konnte vom Pfropfcopolymeren und vom Rückgratpolymeren vollständig abgetrennt und quantifiziert werden.
4. Eine umfassende Beschreibung der chemischen Heterogenität der Pfropfcopolymeren aus EPDM und PMMA war mit der Gradientenchromatographie möglich. Zur quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurde eine flüssigchromatographische Methode entwickelt, die nach steigendem Gehalt an PMMA im Pfropfrohprodukt trennte. Dafür eignete sich wiederum das polare cyanomodifizierte Kieselgel Knauer Nucleosil 300+500 CN. Mit einer stufenweise veränderten Zusammensetzung des Eluenten aus iso-Octan und THF gelang die vollständige Trennung von EPDM, EPDM-g-PMMA und PMMA. Dabei war mit steigendem Umsatz eine Abnahme des Anteils an ungepfropftem Rückgratpolymeren sowie eine Zunahme des Pfropfcopolymeren und des nicht gepfropften Homopolymeren zu beobachten. Mit Hilfe einer Massenkali-brierung von PMMA und EPDM ließen sich die Anteile an nicht gepfropftem Rückgratpolymeren und PMMA im Reaktionsprodukt ermitteln.
5. Zur Charakterisierung der molekularen Heterogenität aller Komponenten der Pfropfreaktion eignete sich die 2D-Chromatographie bei Verwendung der Gradientenchromatographie in der ersten und der SEC in der zweiten Dimension. Durch diese Kopplung konnte das komplexe Reaktionsprodukt bezüglich der chemischen Zusammensetzung und der Molmassenverteilung der einzelnen Komponenten erstmals in einem Schritt untersucht werden. Wenn der verwendete Gradient aus iso-

Octan und THF mit dem für PMMA thermodynamisch schlechten Lösemittel iso-Octan gestartet wurde, beruht die Trennung im wesentlichen auf Fällungseffekten. Dieses wurde durch die Tatsache belegt, daß im Konturplot molmassenunabhängige Elutionsbereiche in der zweiten Dimension erhalten wurden. Das Ergebnis zeigte, daß die 2D-Chromatographie die Summe der Informationen, die jede der verwendeten Methoden für sich allein lieferte, übertraf.

6. Die Kopplung des gradientenchromatographischen Trennverfahrens mit der FTIR-Spektroskopie erlaubte es, die chemische Zusammensetzung der einzelnen Elutionsbereiche der Polymeren durch quantitative Auswertung der IR-Spektren an jedem Punkt des chromatographischen Laufs mit Hilfe einer Kalibrierung zu analysieren. Um insbesondere Aussagen zur Anzahl der Pfropfäste machen zu können, war die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung erforderlich. Es zeigte sich, daß die durchschnittliche Zahl der PMMA-Pfropfäste pro EPDM-Rückgratkette zum Ende der Reaktion nicht sehr hoch war. Eine EPDM-Kette trug nicht mehr als drei Pfropfäste.

## II. Analytik von Pfropfroprodukten aus Polybutadien und Methylmethacrylat.

1. Die Molmassenbestimmung der Pfropfroprodukte aus Polybutadien (PB) und PMMA erfolgte wie unter Punkt I. 1. beschrieben zum einen mit der konventionellen Kalibrierung auf der Basis von engverteilten PMMA-Standards, und zum anderen mit der universellen Kalibrierung der Viskositätsmessungen. Die SEC-Chromatogramme der Pfropfroprodukte wiesen im weniger hochmolekularen Molmassenbereich eine Schulter auf, die auf die Bildung von nicht gepfropftem PMMA zurückzuführen war. Die SEC-Untersuchungen mit UV- und RI-Detektor zeigten, daß MMA-Homopolymere während der Polymerisation von MMA in Gegenwart von PB gebildet wurden.
2. Die genauere Charakterisierung der chemischen Inhomogenität der Reaktionsprodukte aus PB und MMA gelang mit der Gradientenchromatographie. Die quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung erfolgte nach steigendem Anteil an PMMA im Pfropfroprodukt auf einer polaren Polyacrylnitril-Phase. Dazu wurde eine mobile Phase aus Cyclohexan und Chloroform verwendet. Der Gradient wurde

mit 100 Vol.-% Cyclohexan gestartet. Durch stufenweises Steigern des Chloroform-Gehaltes konnte das Pfropfrohpprodukt in PB, MMA-Homopolymere und Copolymere getrennt werden.

3. Im Reaktionsprodukt ließ sich mit Hilfe einer Massenkalisierung von PB- und PMMA-Homopolymeren die Anteile an nicht gepfropftem Rückgratpolymeren und an nicht gepfropftem Homopolymeren ermitteln. Für alle Reaktionsprodukte war eine Abnahme der Massenanteile des Rückgratpolymeren sowie eine Zunahme des Pfropfcopolymeren und der nicht gepfropften Homopolymeren mit fortschreitender Reaktionsdauer zu erkennen. Ein direktes Maß für die chemische Heterogenität lieferte die Breite der einzelnen Elutionspeaks. Entsprechend der chemischen Zusammensetzung veränderten sich die Elutionsprofile mit steigendem Umsatz. Insbesondere bei den Pfropfcopolymeren ließ sich eine deutliche Zunahme der Länge und der Anzahl der Pfropfäste mit der Zeit beobachten.
4. Das Verknüpfen von Gradientenchromatographie und SEC in der 2D-Chromatographie ermöglichte die Charakterisierung der genannten Pfropfrohpprodukte. Es gelang eine vollständige Auftrennung der komplexen Reaktionsprodukte in Rückgratpolymere, Pfropfcopolymere und nicht gepfropfte Homopolymere. Damit konnten aus den Konturplots Aussagen zur Molmassenverteilung auf Basis einer PMMA-Kalibrierung abgeleitet werden. Das Separieren der einzelnen Komponenten im Pfropfrohpprodukt erfolgte durch Fällungschromatographie, da der Eluent zu Beginn des Gradienten aus dem für PMMA thermodynamisch schlechten Lösemittel Cyclohexan bestand. Dies zeigte sich im Konturplot durch parallel zur Molmassenachse verlaufende Elutionsbereiche.
5. Wurde die beschriebene Gradientenchromatographie mit der FTIR-Spektroskopie kombiniert, gelang es, die Pfropfcopolymeren isoliert bezüglich der chemischen Heterogenität zu untersuchen. Die Ergebnisse zeigten, daß sich die Anzahl und Länge der Pfropfäste während des chromatographischen Laufs veränderte. Damit war es möglich, die Reaktionsbedingungen bei der Pfropfreaktion zu optimieren. Zur Prüfung der FTIR-Ergebnisse wurden die Proben mit der Gradientenchromatographie fraktioniert und die Pfropfcopolymeren anschließend mit der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Die aus den

charakteristischen Protonenresonanzen ermittelte chemische Zusammensetzung der Pfpfropfcopolymeren entsprach annähernd der durch die FTIR-Spektroskopie ermittelte Zusammensetzung. Aus den Auswertungen folgte, daß jedes PB-Rückgratpolymere im Mittel drei PMMA-Pfpfropfäste trug.

### III. Analytik von Pfpfropfroprodukten aus Polybutadien und Styrol.

1. Zum Bestimmen der Molmassen der einzelnen Reaktionsprodukte aus PB und Styrol (PS) wurde die SEC anhand der konventionellen Kalibrierung auf Basis von engverteilten PS-Standards durchgeführt. Die Auswertungen der Chromatogramme mit UV- und RI-Detektor zeigten deutlich, daß neben dem hochmolekularen Peak, der sich aus dem gebildeten Pfpfropfcopolymeren und ungepfropftem PB zusammensetzte, ein weniger hochmolekularer Peak detektiert wurde. Dieser Peak war auf die Bildung von nicht gepfropftem homopolymeren PS zurückzuführen.
2. Zur Untersuchung der chemischen Uneinheitlichkeit von Pfpfropfroprodukten aus PB und Styrol wurde die Gradientenchromatographie verwendet. Mit einem Gradienten aus Cyclohexan und Chloroform und einer stationären Phase aus Polyacrylnitril gelang es, die komplexen Produkte nach steigendem PS-Gehalt zu separieren. Die vollständige Trennung der Komponenten in PB, Copolymeren und PS-Homopolymeren erfolgte durch stufenweises Erhöhen des Chloroformanteils im Eluenten bis zu einem Anteil von 100 Vol.-%.
3. Die Anteile der einzelnen Komponenten im Pfpfropfroprodukt waren über eine Massenkali-brierung mittels PB und PS zugänglich. Mit zunehmender Polymerisationsdauer stieg der Gehalt an PS-Homopolymeren im Reaktionsprodukt an. Entgegen den Erwartungen wurde im Verlauf der Polymerisation immer weniger PS auf PB gepfropft. Dies konnte mit der zunehmenden Viskosität des Reaktionsmediums und mit der abnehmenden Verfügbarkeit an Rückgratpolymeren mit fortschreitender Reaktionszeit erklärt werden.
4. Die 2D-Chromatographie lieferte Informationen zur chemischen Zusammensetzung und zur Molmassenverteilung der einzelnen Komponenten im Pfpfropfroprodukt. Auf Basis einer Kalibrierung mit engverteilten PS-Standards wurde die Mol-

massenverteilung der einzelnen Polymeren in der zweiten Dimension ermittelt. Als Ergebnis wurden Konturplots erhalten, die parallel zur Molmassenachse verlaufende Elutionsbereiche zeigten. Eine mögliche Erklärung lag in der schnellen Änderung der Zusammensetzung der mobilen Phase vom thermodynamisch schlechteren Lösemittel Cyclohexan zum guten Lösemittel Chloroform für PS. Die PS-Pfropfäste im Pfropfcopolymeren wurden unabhängig von der Anzahl und Länge der gepfropften Äste annähernd zur gleichen Zeit von der polaren stationären Phase eluiert. Der gesamte Elutionsbereich des Pfropfcopolymeren und des homopolymeren PS wurde mehr oder weniger "zusammengeschoben". Die Elution erfolgte dadurch scheinbar unabhängig von der Molmasse bei gleichem Retentionsvolumen.

5. Die Analyse der Veränderung der chemischen Zusammensetzung während der Elution der Pfropfcopolymeren PB-g-PS erfolgte über die on-line Kopplung der Gradientenchromatographie mit der FTIR-Spektroskopie. Die Auswertung der FTIR-Spektren zeigte, daß der Anteil der PS-Ketten im Pfropfcopolymeren mit steigender Polymerisationsdauer zunahm. Die Auftrennung der Pfropfrohprodukte mit der Gradientenchromatographie ermöglichte es, die aus der FTIR-Spektroskopie ermittelten Massenanteile an PS in den Copolymeren mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zu überprüfen. Die daraus berechneten Massenanteile sowie die Pfropfparameter stimmten gut überein. Im Mittel trug jede Rückgratkette nicht mehr als drei PS-Pfropfäste. Im Vergleich zum Styrol-Butadien-Pfropfcopolymeren war die Pfropfung mit MMA wesentlich effizienter. Die Pfropfausbeute bei der Pfropfung von MMA auf PB war sehr viel höher.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß die on-line-Kombination selektiver chromatographischer Methoden wie der Chromatographie am kritischen Punkt mit der SEC oder die Kombination der Gradientenchromatographie mit der SEC sehr leistungsfähige Verfahren darstellen, um komplex aufgebaute Pfropfrohprodukte in einem Schritt mit hoher Auflösung und sehr guter Trennung detailliert zu charakterisieren. Mit Hilfe von selektiven und universellen Detektoren werden zusätzliche Informationen zur Struktur der untersuchten Polymeren erhalten. Die chemische Heterogenität der Pfropfcopolymeren läßt sich durch Kopplung der Gradientenchromatographie mit der FTIR-Spektroskopie bestimmen.



Der Nutzen der 2D-Chromatographie liegt darin, daß neben der Auftrennung in das Pfropfcopolymere und in die Homopolymeren eine entsprechende Quantifizierung mit gleichzeitiger Bestimmung der Molmassenverteilung der einzelnen Komponenten erfolgen kann. Dadurch ist eine zuverlässige Analyse aller Bestandteile möglich, die für die Produktentwicklung und Qualitätssicherung unerlässlich ist.

## 6 Literatur

- 1) A. Franck  
*Kunststoff-Kompendium*, Vogel-Verlag, 1996
- 2) F. Francuskiewicz  
*Polymer Fractionation*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1994
- 3) M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn  
*Polymeranalytik I*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1977, S. 147
- 4) S. T. Balke, R. D. Patel  
Orthogonal Chromatography. Polymer Cross-Fractionation by Coupled Gel Permeation Chromatographs,  
Adv. Chem. Ser. **203** (1983) 281
- 5) P. Kilz  
*Labor Praxis* **6** (1993) 64
- 6) J. Adrian, E. Esser, G. P. Hellmann, P. Pasch  
*Polymer* **41** (2000) 2439
- 7) H. G. Elias  
“Makromoleküle“  
5. Aufl., Hüthig & Wepf, Basel – Heidelberg 1990, S. 573
- 8) G. Glöckner  
Gradient HPLC of Copolymers and Chromatographic Cross-Fractionation  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona 1991
- 9) W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly  
*Modern Size Exclusion Liquid Chromatography, Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography*  
Wiley, New York 1979
- 10) E. Katz, R. Eksteen, P. Schoenmakers, N. Miller  
*Handbook of HPLC*  
Marcel Dekker: New York 1979
- 11) C. M. Kok, A. Rudin  
*Makromol. Chem.* **182** (1981) 2801
- 12) L. H. G. Rubio, J. F. MacGregor, A. E. Hamielec  
*Polym. Charact.* **17** (1983) 311

- 13) T. Ogawa  
*J. Appl. Polym. Sci.* **23** (1979) 3515
- 14) H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, J.-G. Zilliox  
*J. Chim. Phys.* **63** (1966) 1507
- 15) H. G. Elias  
“Makromoleküle“  
*5. Aufl., Hüthig & Wepf, Basel – Heidelberg 1990, S. 102*
- 16) C. Jackson, H. G. Barth  
*Trends Polym. Sci.* **2** (6) (1994) 203
- 17) L. Mrkvickova  
*Macromolecules* **30** (1997) 5175
- 18) M. Stickler, D. Panke, W. Wunderlich  
*Makromol. Chem.* **188** (1987) 2651
- 19) A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit  
*Makromol. Chem.* **175** (1974) 1659
- 20) D. Kranz, H. U. Pohl, H. Baumann  
*Angew. Makromol. Chem.* **26** (1972) 671
- 21) T. Kato, T. Hashimoto, T. Fujimoto, M. Nagasawa  
*J. Polym. Sci. A 2, Polym. Phys.* **13** (1975) 1849
- 22) H. Sato, K. Ogino, S. Maruo, M. Sasaki  
*J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **29** (1991) 1073
- 23) M. Janco, D. Berek  
*Polymer* **36** (17) (1995) 3295
- 24) A. A. Gorbunov, L. Ya Solovyova, A. M. Skvortsov  
*Polymer* **39** (3) (1998) 697
- 25) S. H. Nguyen, D. Berek  
*Chromatographia* **48** (1998) 65
- 26) H. Pasch  
*Polymer* **34** (1993) 4095
- 27) H. Pasch, K. Rode, N. Chaumien  
*Polymer* **37** (1996) 4079
- 28) H. Pasch, Y. Gallot, B. Trathnigg  
*Polymer* **34** (1993) 4986

- 
- 29) H. Pasch, M. Augenstein, B. Trathnigg  
*Makromol. Chem.* **195** (1994) 743
- 30) G. Glöckner  
“*Polymercharakterisierung durch Flüssigkeitschromatographie*“  
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1980, S. 94
- 31) D. Hunkeler, M. Janco, D. Berek  
*ACS Symp. Ser.* **635** (1996) 250
- 32) H. J. A. Philipsen, B. Klumperman, A. M. van Herk, A. L. German  
*J. Chromatogr.* **727** (1996) 13
- 33) J. Falkenhagen, H. Much, W. Stauf, A. H. E. Müller  
*Macromolecules* **33** (2000) 3687
- 34) D. Berek  
*Macromol. Symp.* **110** (1996) 33
- 35) E. Esser, D. Braun, H. Pasch  
*Angew. Makromol. Chem.* **271** (1999) 61
- 36) A. Bartkowiak, D. Hunkeler  
*Polym. Mater. Sci. Eng.* **78** (1998) 59
- 37) S. Mori  
*Trends Polym. Sci.* **2** (6) (1994) 208
- 38) H. Engelhart  
“*Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie*“  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1975
- 39) G. Glöckner  
*Adv. Polym. Sci.* **79** (1986) 159
- 40) G. Glöckner  
*Acta Polym.* **33** (1982) 614
- 41) A. M. Skvortsov, A. A. Garbunov  
*J. Chromatogr.* **77** (1986) 358
- 42) M. A. Stadalius, M. A. Quarry, T. H. Mourey, L. R. Snyder  
*J. Chromatogr.* **17** (1986) 358
- 43) M. A. Stadalius, M. A. Quarry, T. H. Mourey, L. R. Snyder  
*J. Chromatogr.* **1** (1986) 1358
- 44) T. H. Mourey  
*J. Chromatogr.* **101** (1986) 357

- 45) S. Mori  
*Anal. Chem.* **60** (1988) 1125
- 46) D. W. Armstrong, R. E. Boehm  
*J. Chromatogr. Sci.* **22** (1984) 378
- 47) K. Rissler  
*J. Chromatogr. A* **786** (1997) 85
- 48) B. Klumperman, H. J. A. Philipsen  
*LC-GC* **17** (1999) 118
- 49) C. H. Lochmüller, Ch. Jiang, O. Liu, V. Antonucci, M. Elomaa  
*Crit. Rev. Anal. Chem.* **26** (1996) 29
- 50) R. A. Shalliker, P. E. Kavanagh, I. M. Russell  
*J. Chromatogr.* **543** (1991) 157
- 51) M. Janco, D. Sykora, F. Svec, J. M. J. Frechet, J. Schweer, R. Holm  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **38** (2000) 2767
- 52) M. Petro, F. Svec, I. Gitsov, J. M. J. Frechet  
*Anal. Chem.* **68** (1996) 315
- 53) S. Teramachi, A. Hasegawa, Y. Shima, M. Akatsuka, M. Nakajima  
*Macromolecules* **12** (1979) 992
- 54) G. Glöckner  
*Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 1553
- 55) G. Glöckner, D. Ilchmann  
*Acta Polym.* **35** (1984) 680
- 56) G. Glöckner, J. H. M. van den Berg  
*J. Chromatogr.* **384** (1987) 135
- 57) G. Glöckner, M. Stickler, W. Wunderlich  
*Fresenius Z. Anal. Chem.* **328** (1987) 76
- 58) G. Glöckner, M. Stickler, W. Wunderlich  
*J. Appl. Polym. Sci.* **37** (1989) 3147
- 59) G. Glöckner  
*Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **61** (1992) 239
- 60) G. Glöckner, H. G. Barth  
*J. Chromatogr.* **499** (1990) 645
- 61) G. Glöckner  
*J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* **52** (1992) 45

- 62) S. Mori  
*J. Chromatogr.* **503** (1990) 411
- 63) S. Mori, H. Taziri  
*J. Liq. Chromatogr.* **17** (1994) 3055
- 64) G. Glöckner  
*Trends Anal. Chem.* **7** (1988) 169
- 65) M. Augenstein, M. Stickler  
*Makromol. Chem.* **191** (1990) 415
- 66) J. Pulda  
*Polym. Mater. Sci. Eng.* **78** (1998) 61
- 67) R.-P. Krüger, H. Much, G. Schulz  
*Int. J. Polym. Anal. Character.* **2** (1996) 221
- 68) T. C. Schunk, T. E. Long  
*J. Chromatogr. A* **692** (1995) 221
- 69) A. H. E. Müller, S. G. Roos, B. Schmitt  
*Polymer preprints* **40 (2)** (1999) 140
- 70) S. T. Balke, R. D. Patel  
*J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **18** (1980) 453
- 71) S. T. Balke, R. D. Patel  
*J. Am. Chem. Soc.* **16** (1983) 281
- 72) S. T. Balke, R. D. Patel  
“Size Exclusion Chromatographie (GPC)”  
ACS Symposium No. 138, ACS: Washington, DC, 1980, S. 149
- 73) S. T. Balke  
*Polymer News* **9** (1983) 6
- 74) S. T. Balke  
*Sep. Purif. Methods* **11 (1)** (1982) 1
- 75) S. T. Balke, R. D. Patel  
*Polym. Character.* **16** (1983) 281
- 76) P. Kilz, R. P. Krüger, H. Much, G. Schulz  
*ACS Adv. Chem.* **247** (1995) 223
- 77) P. Kilz, H. Pasch  
*GIT Fachz. Lab.* **3** (1999) 239

- 
- 78) P. Kilz, R. P. Krüger, H. Much, G. Schulz  
*Polym. Mater. Sci. Eng. Prep.* **69** (1993) 114
- 79) P. Kilz  
*Labor Praxis* **6** (1992) 628
- 80) P. Kilz, R.-P. Krüger, H. Much, G. Schulz  
*Polym. Mater. Sci. Eng.* **69** (1993) 114
- 81) P. Kilz  
*ACS Preprints Analyt. Div.*, Anaheim, Washington 1995
- 82) P. Kilz, H. Pasch  
*Encyclopedia of Analytical Chemistry*  
(R. A. Meyers, ed.) Wiley, Chichester 2000, S. 7495-7543
- 83) P. Kilz  
*Encyclopedia of Chromatography*  
(Jack Cazes, ed.) Dekker, New York 2001, S. 195-200
- 84) B. Trathnigg  
*Prog. Polym. Sci.* **20** (1995) 615
- 85) R.-P. Krüger, H. Much, G. Schulz  
*Macromol. Symp.* **110** (1996) 155
- 86) J. Adrian  
Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 1998
- 87) J. Adrian  
Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1995
- 88) H. Pasch, K. Mequanint, J. Adrian  
*e-Polymers* **5** (2002)
- 89) H. Pasch  
*Macromol. Symp.* **178** (2002) 25
- 90) H. Pasch, B. Trathnigg  
“*HPLC of Polymers*“  
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1998
- 91) H. Pasch, W. Hiller  
*Macromolecules* **29** (1996) 6556
- 92) J. J. Gagel, K. Biermann  
*Anal. Chem.* **58** (1986) 2184

- 
- 93) J. N. Willis, L. Wheeler  
*Polym. Mater. Sci. Eng.* **69** (1993) 120
- 94) E. Esser.  
Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2000
- 95) A. Siewing, J. Schierholz, D. Braun, G. Hellmann, P. Pasch  
*Macromol. Chem. Phys.* **202** (2001) 2890
- 96) J. Schierholz  
Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2001
- 97) D.-J. Park, C.-S. Ha, W.-J. Cho  
*J. Appl. Polym. Sci.* **54** (1994) 763
- 98) F. Severini, M. Pegoraro, L. D. Landro  
*Angew. Makromol. Chem.* **190** (1991) 177
- 99) T. C. Chung, W. Janvikul, R. Bernard, G. J. Jiang  
*Macromolecules* **27** (1994) 26
- 100) M. Fischer  
Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1994
- 101) S. Richter  
Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1999
- 102) H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp  
*J. Polym. Sci. B, Polym. Letters* **5** (1967) 753
- 103) M. R. Ambler, D. McIntyre  
*J. Polym. Sci. B, Polym. Letters* **13** (19975) 589
- 104) A. E. Hamielec, A. C. Quano  
*J. Liq. Chromatogr.* **1** (1978) 111
- 105) D. K. Gilding, A. M. Reed, I. N. Askill  
*Polymer* **22** (1981) 505
- 106) J. E. Puskas, R. Hutchinson  
*Rubber Chem. Technol.* **66** (1993) 742
- 107) H. Sato, K. Takeuchi, S. Suzuki, Y. Tanaka  
*Makromol. Chem., Rapid Commun.* **5** (1984) 719
- 108) H. Baki  
*Macromol. Rep. A* **32** (1995) 81
- 109) M. Fischer, G. P. Hellmann  
*Polymer* **37** (1996) 4547



- 
- 110) N.-J. Huang, D. C. Sundberg  
*Polymer* **35** (1994) 5693
- 111) N.-J. Huang, D. C. Sundberg  
*J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **33** (1995) 2587
- 112) T. J. Cavanaugh, K. Buttle, J. N. Turner, E. B. Nauman  
*Polymer* **39** (1998) 4191
- 113) M. Kowalczyk, G. Adamus, Z. Jedlinski  
*Macromolecules* **27** (1994) 572
- 114) R. P. Singh  
*Prog. Polym. Sci.* **17** (1992) 251
- 115) D. A. Estenoz, M. Gonzalez, H. M. Oliva, G. R. Meira  
*J. Appl. Polym. Sci.* **74** (1999) 1950
- 116) D. Braun, M. Fischer, A. Kozera  
*Eur. Polym. J.* **32** (1996) 791
- 117) D. D. Jiang, C. A. Wilkie  
*J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **35** (1997) 965
- 118) H. Sato, O. Kenji, T. Darwint, I. Kiyokawa  
*Macromol. Symp.* **110** (1996) 177
- 119) P. J. C. H. Cools, F. Maesen, B. Klumperman, A. M. van Herk, A. L. German  
*J. Chromatogr. A* **736** (1996) 125
- 120) J. M. Yu, Y. Yu, P. Dubois, P. Teyssie, R. Jerome  
*Polymer* **38** (1997) 3091

## Lebenslauf

### **Persönliche Angaben:**

Name: Anja Siewing  
Geburtsdatum: 01.06.1967  
Geburtsort: Osnabrück  
Eltern: Friedhelm Siewing  
Waltraud Siewing

### **Schulische Ausbildung:**

1973 - 1978 Grundschohle in Osnabrück  
1978 - 1980 Orientierungsstufe in Osnabrück  
1980 - 1984 Realschule Osnabrück, Erweiterter Sekundarabschluß I  
1987 - 1990 Abendgymnasium Osnabrück, Abitur  
1984 - 1986 B.-Blindow-Schule Osnabrück  
Ausbildung zur Biologisch-technischen Assistentin

### **Akademische Ausbildung:**

10/1990 - 05/1997 Studium der Chemie, Universität Oldenburg  
08/1996 - 05/1997 Diplomarbeit im Labor für Umweltanalytik in Oldenburg.  
Thema: Aufbau einer Ionenchromatographie zur Bestimmung von Kationen  
11/1997 - 06/2001 Technische Universität Darmstadt  
Deutsches Kunststoff-Institut Darmstadt, Abteilung Analytik  
Doktorarbeit bei Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun  
Promotionsthema: Entwicklung von chromatographischen Methoden für die Analytik von Pfropfcopolymeren  
seit 11/2001 Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Abteilung Analytik  
Deutsches Kunststoff-Institut Darmstadt